# ENCYCLOPÉDIE
# CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

## M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique



PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et AUDOUIN, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, memb. de l'Institut, répétit. à l'Ecole polytechnique; BERTHELOT, sénateur, memb. de l'Institut
BOUILHET, ing. dir. de la maison Christofle; L. BOURGEOIS, répétiteur à l'Ecole polytechnique
BRESSON, ancien directeur des mines et usines de la Société autrichienne des chemins de fer de l'Etat
BOURGOIN, professeur à l'Ecole de pharmacie; BOUTAN, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz; AD. CARNOT, directeur des études de l'Ecole des mines
CHARPENTIER (Paul), ingénieur-chimiste expert, essayeur à la Monnaie
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; CLÈVE, prof. à l'Université d'Upsal; CUMENGE, ing. en chef des mines
CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier; DEBRAY, membre de l'Institut
DEHERAIN, membre de l'Institut, professeur au Muséum
DITTE, prof. à la Faculté des sciences de Paris; DUBREUIL, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, prof. à l'Inst. agronom.; DUQUESNAY, ing. des manuf. de l'Etat; DE FORCRAND, docteur ès sciences
FUCHS, ing. en chef des Mines; GARNIER, professeur à la Faculté de médecine de Nancy
GAUDIN, ancien élève de l'Ecole polytechnique, prof. de chimie; GIRARD, directeur du laboratoire municipal
L. GODEFROY, prof. à l'Ecole libre des hautes-études; L. GRUNER, inspecteur général des mines
Ch.-Er. GUIGNET, ancien élève et répétiteur à l'Ecole polytechnique, professeur de chimie
GUNTZ, maître de confér. à la Fac. des sciences de Nancy; HENRIVAUX, dir. de la manuf. des glaces de St-Gobain
JOANNIS, maître de confér. à la Fac. des sciences de Bordeaux; JOLY, prof. adjoint à la Fac. des sciences
JUNGFLEISCH, prof. à l'Ecole de pharmacie; KOLB, administ. de la Société des manuf. des produits chim. du Nord
LAMBLING, professeur à la Faculté de médecine de Lille
LEIDIÉ, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; LEMOINE, ing. en ch. des ponts et ch., exam. à l'Ecole polytechnique
LODIN, ing. en chef des mines; MALLARD, prof. à l'Ecole des mines, membre de l'Institut
MARGOTTET, prof. à la Fac. des sciences de Dijon; MARGUERITTE, prés. du conseil d'ad. de la Comp. paris. du gaz
MEUNIER (STANISLAS), prof. au Muséum; MOISSAN, prof. à l'Ecole de pharm., membre de l'Institut
MOUTIER, examinateur de sortie à l'Ecole polytechnique
MUNTZ, prof., direct. des laboratoires à l'Institut agronomique; NIVOIT, prof. à l'Ecole des ponts et chaussées
OGIER, dir. du laborat. de toxicologie à la préfect. de police; PABST, chimiste principal au laborat. municipal
PARMENTIER, prof. à la Fac. des sciences de Montpellier; PÉCHINEY, dir. des usines de produits chim. du Midi
POMMIER, industriel; PORTES, pharm. en ch. de l'hôpital de Lourcine; PRUNIER, prof. à l'Ecole de pharmacie
RIBAN, directeur du laboratoire de la Sorbonne; ROSWAG, ingénieur civil des Mines
ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoire de chimie de la Sorbonne; SABATIER, prof. à la Fac. des sciences de Toulouse
SARRAU, prof. à l'Ec. polytechnique, membre de l'Instit.; SCHLAGDENHAUFFEN, dir. de l'Ec. de pharm. de Nancy
SCHLŒSING, prof. au Conservatoire des arts et métiers; SOREL, anc. ing. des manuf. de l'Etat
TERREIL, aide-naturaliste au Muséum; TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répétiteur à l'Ecole centrale des arts et manufactures; VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres.
VILLIERS, agrégé à l'Ec. de pharm.; VINCENT, prof. à l'Ec. centrale; VIOLLE, prof. à la Fac. des sciences de Lyon
VILLON, ingénieur chimiste; WICKERSHEIMER, ingénieur en chef des mines, etc.

## TOME III. — MÉTAUX

17e *cahier*. — PLATINE ET MÉTAUX QUI L'ACCOMPAGNENT

1er *fascicule*

# OSMIUM ET RUTHÉNIUM

PAR MM.

**A. JOLY**
PROFESSEUR ADJOINT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

**M. VÈZES**
PROFESSEUR ADJOINT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

PARIS
Vve CH. DUNOD ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES
**49, quai des Grands-Augustins, 49**

1900

# AVERTISSEMENT

Dans le plan primitif de l'*Encyclopédie chimique*, l'histoire des métaux rares que l'on rencontre associés dans la mine de platine devait former un volume d'ensemble, sous le titre suivant : *Métaux du groupe du Platine.* La préparation et la publication de ce volume furent confiées à H. Debray, l'éminent collaborateur de H. Sainte-Claire Deville, qu'il venait de remplacer comme directeur du Laboratoire de Chimie de l'École Normale ; les importantes recherches effectuées dans ce Laboratoire sur le platine et les métaux qui l'accompagnent, d'abord par H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, puis par H. Debray seul, désignaient tout naturellement ce dernier pour écrire l'histoire de ces métaux.

A peine ébauchée, la préparation de cet ouvrage fut interrompue par la mort de H. Debray (1888) ; elle fut reprise et continuée par son successeur à la direction du même Laboratoire, par A. Joly. Collaborateur de H. Debray dans d'intéressantes recherches sur les composés du Ruthénium (1887-1888), recherches qu'il continua ensuite seul (1888-1895), A. Joly s'attacha principalement à écrire l'histoire de ce métal : lorsque la mort le surprit à son tour (1897), il venait de mettre la dernière main à la partie de cet ouvrage consacrée à la monographie du Ruthénium.

MM. E. Leidié et M. Vèzes, élèves de H. Debray et A. Joly, ont repris l'œuvre interrompue de leurs Maîtres, et l'ensemble de leurs articles constituera, avec le « Ruthénium » de A. Joly mis au courant des publications postérieures à la mort de son auteur, le 17[e] cahier du tome III (vol. 30) de l'*Encyclopédie chimique.*

Bien que, dans l'état actuel de la Science, la réunion des métaux du platine en un groupe compact n'ait plus autant de raison d'être qu'au moment où fut tracé le plan primitif de l'*Encyclopédie,* ce volume com-

prendra l'ensemble de ces métaux, groupés autour du plus important d'entre eux, le Platine, et disposés dans l'ordre suivant :

## TOME III, 17e CAHIER (VOL. 30)

### PLATINE ET MÉTAUX DE LA MINE DE PLATINE

| | | |
|---|---|---|
| Fascicule 1 | **Osmium, Ruthénium**.............................. | Par M. M. A. Joly et M. Vèzes. |
| Fascicule 2 | **Platine et Généralités sur les métaux de la mine de Platine**......................... | Par M. M. Vèzes. |
| Fascicule 3 | **Palladium**.... ...........................<br>**Iridium**........ ..........................<br>**Rhodium**................................. | Par M. E. Leidié. |
| Fascicule 4 | **Métallurgie, Analyse des métaux de la mine de Platine**............................... | Par M. E. Leidié. |

# OSMIUM

PAR

**M. VÈZES**

PROFESSEUR ADJOINT A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX




**Os**

Masse atomique : 191

---

## HISTORIQUE

« Les anciens chimistes prenaient tous les métaux contenus dans le sable platinifère, excepté l'or, pour du platine, jusqu'au moment où Collet-Descotils (1803) fit connaître deux substances nouvelles : un sublimé bleu, qu'il obtint en chauffant le platine au contact de l'air, et la matière colorant en rouge le muriate ammoniacal de platine, qu'il attribua à la présence d'un métal nouveau auquel il ne donna aucun nom particulier. Pendant que Collet-Descotils était encore occupé de ses expériences, Fourcroy et Vauquelin (1803-1804), instruits de son travail, commencèrent des recherches semblables et découvrirent plusieurs propriétés de ce nouveau métal, qu'ils nommèrent ptène ; mais ils confondirent, comme Collet-Descotils, sous ce nom, tous les métaux inconnus qui accompagnent le platine. Wollaston (1804) découvrit peu de temps après le palladium, et plus tard le rhodium, et montra la manière d'obtenir ces métaux de la partie du sable platinifère qui se dissout dans l'eau régale. Tennant (1804), en s'occupant de la partie de la mine de platine insoluble dans l'eau régale, trouva presqu'en même temps l'iridium et l'osmium, et l'on voit à présent que c'étaient principalement ces métaux qui avaient produit les phénomènes observés par les chimistes français dans leurs expériences » (Berzelius, *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 51 ; 1829).

Tennant et, après lui, Vauquelin (1814) étudièrent principalement l'osmium métallique, et avec lui cet oxyde si curieux, le peroxyde d'osmium $OsO^4$, dont la volatilité leur avait permis d'isoler et de reconnaître le métal nouveau. Mais c'est à Berzelius (1829) que revient l'honneur d'en avoir découvert et étudié les principales combinaisons, principalement les chlorures, les oxydes et les sulfures. Après lui, les auteurs qui ont le plus contribué à compléter l'histoire du

métal et de ses combinaisons ont été Frémy (1844 et 1855), qui a découvert les principaux sels oxygénés de l'osmium, les osmiates; Claus (1845, 1848, 1854 et surtout 1863), qui a repris, complété et rectifié sur certains points l'important travail de Berzelius; Fritzsche et Struve (1846), qui ont découvert une classe importante de sels azotés, les osmiamates, dont l'étude a été récemment reprise par A. Joly (1891); W. Gibbs (1858, 1860 et 1881), qui a spécialement étudié les combinaisons ammoniacales de l'osmium; H. Sainte-Claire Deville et H. Debray (1859, 1876), qui ont complété sur plusieurs points importants l'histoire du métal, et surtout perfectionné les méthodes servant à le séparer des autres métaux de la mine de platine; Martius (1860), qui a spécialement étudié les combinaisons de l'osmium avec le cyanogène; enfin Moraht et Wischin (1893), dont l'intéressant travail, rectifiant plusieurs points incertains des travaux de leurs devanciers, présenterait une importance toute particulière parmi les Mémoires relatifs à l'osmium, si des contradictions graves (Voir p. 83) ne soulevaient des doutes relativement à l'exactitude de leurs résultats.

## ÉTAT NATUREL DE L'OSMIUM

L'osmium existe dans les minerais de platine à l'état de combinaison avec l'iridium; cette combinaison, insoluble dans l'eau régale au moyen de laquelle on la sépare du reste du minerai, a reçu de Berzelius le nom d'osmiure d'iridium. Cette substance ne paraît pas être un composé homogène, semblable à lui-même en toute circonstance, et dont la composition permette d'eu faire une espèce minéralogique bieu définie. L'analyse mécanique des osmiures d'iridium de diverses localités a fourni en effet à H. Sainte-Claire Deville et H. Debray des matières très diverses que ces auteurs classeut ainsi :

« 1° Des paillettes minces, brillantes, parmi lesquelles on trouve, mais très rarement, des cristaux peu réfléchissants composés avec les faces du prisme hexagonal régulier et la base;

« 2° Des grains ronds et compacts, ou aplatis d'un côté, que l'on confondrait avec l'espèce précédente, si bien qu'on ne peut faire un triage bien complet des matières de la première et de la deuxième espèce ;

« 3° Des pépites caverneuses, quelquefois remplies de fer oxydulé ou de fer chromé que l'on en sépare avec la plus grande difficulté. On pourrait croire que ces matières ont été pénétrées par du minerai de platine, que l'eau régale a dissous, en fouillant ces pépites, l'osmiure ayant résisté à l'acide. Très communes dans le minerai de l'Oural.

« 4° Des lamelles excessivement fines, et qui, mises en suspension dans de l'eau, ont l'apparence de lames de plombagine. C'est l'espèce d'osmiure qui se grille avec le plus de facilité et à laquelle on applique avec le plus de profit la méthode de grillage de Frémy pour la préparation du peroxyde d'osmium (Voir plus loin, p. 6). C'est aussi cette espèce que Berzelius analysait par la perte qu'elle éprouve au feu et à l'air, au moyen du grillage de l'osmium.

« Il ne semble pas cependant que la nature de tous ces osmiures soit essentiel-

lement différente, comme leur apparence. Pour la dernière espèce, par exemple, il est manifeste que l'action de l'oxygène est facilitée surtout par la division de la matière qui est souvent excessive » (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Annales des Mines*, 5e série, t. XVI, p. 96 ; 1859).

L'étude des localités d'où s'extrait le minerai de platine, et par suite l'osmiure d'iridium qui lui est constamment associé, trouvera naturellement sa place dans le fascicule de cet ouvrage consacré à la métallurgie, à l'analyse et aux applications des métaux du platine. Il en sera de même de l'analyse détaillée des minéraux de diverses provenances. Contentons-nous d'indiquer ici la teneur en osmiure d'iridium des principaux minerais connus :

**Teneur en OSMIURE D'IRIDIUM**
**de divers échantillons des principaux minerais de platine**

| | | |
|---|---|---|
| Minerai de Choco (Colombie).... | 0,95 p. 100 | H. Sainte-Claire Deville et H. Debray (1). |
| — — ..... | 1,40 — | |
| — — ..... | 1,56 — | Svanberg (2). |
| — — ..... | 1,91 — | |
| — — ..... | 7,98 — | H. Sainte-Claire Deville et H. Debray (1). |
| Minerai de Californie........... | 1,10 — | |
| — ........... | 4,95 — | |
| — ........... | 7,55 — | |
| Minerai de l'Orégon............ | 37,30 — | |
| Minerai d'Espagne non lavé...... | 2,85 — | |
| — lavé......... | 4,40 — | |
| Minerai d'Australie............. | 25,20 — | |
| — ............ | 26,00 — | |
| Minerai de Bornéo............... | 3,80 — | Böcking (3). |
| Minerai du Canada : | | Hoffman (4). |
| Partie non magnétique........ | 14,62 — | |
| Partie magnétique............ | 3,77 — | |
| Minerai de Russie (Nijni Tagilsk). | 0,50 — | H. Sainte-Claire Deville et H. Debray (1). |
| — — | 1,80 — | Osann (5). |
| — — | 1,96 — | Berzelius (6). |
| — — | 2,30 — | |
| — — | 2,35 — | H. Sainte-Claire Deville et H. Debray (1). |
| — (Goroblagodat). | 1,40 — | Berzelius (6). |
| — — | 1,60 — | Claus (7). |
| — (Oural)....... | 0,11 — | Osann (5). |

(1) H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Ann. des Mines*, 5e série, t. XVI, p. 74 ; 1859.
(2) Svanberg, *Pogg. Ann.*, t. XXXVI, p. 291 ; 1835.
(3) Böcking, *Lieb. Ann.*, t. XCVI, p. 243 ; 1855.
(4) Hoffman, *Trans. Roy. Soc. Canada*, t. V, part. 3, p. 17 ; 1887.
(5) Osann, *Pogg. Ann.*, t. VIII, p. 505 ; t. XI, p. 311 ; t. XIII, p. 283 ; t. XIV, p. 329 ; t. XV, p. 158 ; 1826-1829.
(6) Berzelius, *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 349 ; 1829.
(7) Claus, *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, p. 60 ; Dorpat, 1854.

Ces nombres, on le voit, varient considérablement d'une localité à l'autre et même d'un échantillon à l'autre. H. Sainte-Claire Deville et H. Debray ont même eu entre les mains un échantillon d'un minerai de Californie presque uniquement constitué par de l'osmiure d'iridium : il en contenait 96,5 p. 100 (*loc. cit.*, p. 76).

Dans la pratique, la matière première de la préparation de l'osmium n'est généralement pas le minerai brut de platine, mais les résidus de l'attaque de ce minerai par l'eau régale, attaque qui a pour but l'extraction du platine qu'il contient. Ces résidus sont formés principalement d'osmiure d'iridium et de sable, avec de petites quantités de platine et des autres métaux de son groupe, qui ont échappé à l'action de l'eau régale. Voici, d'après H. Sainte-Claire Deville et H. Debray (*loc. cit.*, p. 91), la teneur en osmiure d'iridium de résidus de diverses origines :

**Teneur en OSMIURE D'IRIDIUM de divers résidus de platine**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Résidus de la Monnaie de Russie | | (minerai de l'Oural, non tamisé)... | 12,35 p. 100 |
| — | — | (le même, tamisé)............... | 34,00 — |
| — | — | ............................. | 29,15 — |
| Résidus de l'usine Matthey | | ............................. | 92,50 — |
| — | — | ............................. | 96,10 — |
| — | — | ............................. | 94,20 — |
| — | — | (Minerai de l'Oural)................. | 26,60 — |
| — | — | ............................. | 83,60 — |
| Résidu de l'usine Desmoutis et Chappuis | | (minerai de Colombie). | 60,10 — |

La composition des osmiures d'iridium extraits de diverses sources varie, elle aussi, suivant la localité ou même l'échantillon considéré. Le tableau suivant fournit les résultats de l'analyse d'un certain nombre d'échantillons d'osmiures :

**Teneur en OSMIUM des osmiures d'iridium de diverses provenances**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Osmiure de Colombie | | 17,20 p. 100 | H. Sainte-Claire Deville et H. Debray (1) |
| — | | 35,10 — | |
| Osmiure du Brésil | | 24,10 — | |
| Osmiure de Californie | | 43,40 — | |
| Osmiure d'Australie (en lamelles) | | 33,46 — | |
| Osmiure de Bornéo | | 38,94 — | |
| Osmiure de Russie | | 21.00 — | |
| — | (en paillettes) | 40,11 — | |
| — | (en gros grains) | 22,90 — | |
| — | — | 23,01 — | |
| — | (en lamelles) | 48,85 — | |
| — | (Newiansk) | 49,34 — | Berzelius (2). |
| — | (Nijni Tagilsk) | 75,20 — | |
| — | — | 80,10 — | |
| — | — | 27,32 — | Claus (3). |

(1) H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *loc. cit.*, p. 108.

(2) Berzelius, *Pogg. Ann.*, t. XXXII, p. 232 ; 1834.

(3) Claus, *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, p. 60 ; Dorpat, 1854

Il y a lieu enfin de rapprocher des tableaux qui précèdent quelques analyses dans lesquelles l'osmium a été dosé directement dans le minerai total :

**Teneur en OSMIUM de divers échantillons de quelques minerais de platine**

| | | |
|---|---|---|
| Minerai de Barbacoas (Province d'Antioquia en Colombie)..... | 1,03 p. 100 | Berzelius (1) |
| Minerai de Bornéo............ | 1,15 — | Bleekerode (2) |
| — l'Oural (Goroblagodat) | 0,54 — | Claus (3) |
| — d'Amérique (?)...... | 0,95 — | |

En dehors de l'osmiure d'iridium et des minerais de platine d'où s'extrait cet alliage, on connaît peu de minerais naturels contenant de l'osmium. Citons cependant un sulfure de ruthénium cristallisé, la laurite, rencontrée par Wœhler (*Lieb. Ann.*, t. CXXXIX, p. 116 ; 1866), — et t. CLI, p. 374 ; 1879) dans le minerai de platine de Bornéo, puis dans ceux de l'Orégon. Il forme de petits grains ou globules d'un gris noir foncé et d'un grand éclat, portant fréquemment des facettes brillantes dérivant de l'octaèdre régulier. Il contient de l'osmium en proportion relativement faible : 3,03 p. 100, et Wœhler le considère comme une combinaison de sesquisulfure de ruthénium avec le persulfure d'osmium :

$$12(Ru^2S^3) + OsS^4.$$

## EXTRACTION DE L'OSMIUM

Il n'entre pas dans le cadre de cet ouvrage de décrire ici en détail l'extraction industrielle de l'osmium aux dépens des minerais naturels dont nous venons de parler. Cette étude se rattache en effet de très près à la séparation des métaux du platine les uns avec les autres, de sorte qu'elle trouvera naturellement sa place dans le fascicule de cet ouvrage consacrée à la métallurgie, à l'analyse et aux applications de ces métaux. Nous nous bornerons ici à indiquer sommairement le principe des réactions qui sont utilisées dans cette séparation.

Ces réactions reposent toujours sur le même fait fondamental, le même qui, par la différence notable qu'il introduit entre l'osmium et les autres métaux du platine, a conduit Tennant à la découverte de ce métal : l'existence d'un oxyde très volatil, très facile par conséquent à séparer par distillation des composés non volatils que forment les métaux voisins, facile aussi à recueillir, soit par condensation dans un récipient refroidi par de la glace, soit par dissolution de sa vapeur dans une liqueur alcaline : le peroxyde d'osmium $OsO^4$. Les méthodes employées pour la séparation de l'osmium ne diffèrent dès lors les unes des

(1) Berzelius, *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 350 ; 1829
(2) Bleekerode, *Pogg. Ann.*, t. CIII, p. 656 ; 1858.
(3) Claus, *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, p. 60 ; Dorpat, 1854.

autres que par la façon dont elles produisent ce peroxyde aux dépens du minerai.

Vauquelin (*Ann. de Chimie*, t. LXXXIX, p. 150; 1814) et après lui Berzelius (*Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 141; 1829) attaquaient l'osmiure d'iridium en le portant au rouge avec un excès de nitre. Le produit obtenu était additionné d'eau régale et soumis à l'action de la chaleur dans un appareil distillatoire : le peroxyde d'osmium allait se condenser dans le récipient bien refroidi.

Cette méthode a été perfectionnée depuis par divers auteurs, au point de vue du choix du réactif oxydant employé pour attaquer l'osmiure. Fritzsche (*Bull. phys. math. de l'Acad. de Saint-Pétersbourg*, t. V, p. 186; 1847) remplace le nitre par un mélange de chlorate de potassium et de potasse; H. Sainte-Claire Deville et H. Debray (*Ann. des Mines*, 5e série, t. XVI, p. 10; 1859), par du bioxyde de baryum (5,5 parties pour 1 partie d'osmiure), ou encore par un mélange de baryte caustique (3 parties) et d'azotate de baryum (1 partie); Claus (*Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. IV, p. 453; 1862), par un mélange de nitre (2 parties pour 1 partie d'osmiure) et de potasse caustique (1 partie).

Elle a été perfectionnée aussi au point de vue de la désagrégation préalable qu'il faut faire subir à l'osmiure avant l'attaque. Vauquelin, et après lui Berzelius, se contentaient de le pulvériser dans un mortier d'acier avant le traitement par le nitre : mais cette opération, fort difficile à cause de la dureté de l'osmiure, ne permet pas de l'amener à un état de division suffisant pour qu'il soit entièrement attaquable. H. Sainte-Claire Deville et H. Debray (*loc. cit.*, p. 20), au lieu de pulvériser l'osmiure, le chauffent au rouge pendant quelques heures avec 8 à 10 fois son poids de zinc. Après refroidissement, ils dissolvent l'excès de zinc dans l'acide chlorhydrique étendu, et retrouvent ainsi l'osmiure sous la forme d'une poudre noire, très friable, et attaquable à peu près sans résidu par les réactifs cités plus haut.

Dans la méthode qui vient d'être exposée, l'attaque de l'osmiure est obtenue au moyen d'un oxydant solide, ou rendu liquide par fusion. On peut également se servir d'un oxydant gazeux. Wœhler (*Pogg. Ann.*, t. XXXI, p. 161; 1834) mélange l'osmiure ou les résidus qui le renferment avec un poids égal de sel marin finement pulvérisé, porte le tout au rouge sombre et le fait traverser par un fort courant de chlore humide : il distille du peroxyde d'osmium, mélangé de gaz chlorhydrique.

Enfin Frémy (*Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. XLIV, p. 387; 1855) grille simplement l'osmiure, chauffé au rouge vif dans un tube en porcelaine ou en platine, que traverse un courant d'air bien dépouillé de poussières organiques. Le peroxyde distille et va se condenser dans un ballon de verre refroidi par de la glace : un laveur à potasse, placé à la suite, arrête la petite quantité de ce corps qui pourrait échapper à la condensation. Cette élégante méthode, qui, appliquée à des résidus de platine, fournit des quantités de peroxyde pouvant atteindre 40 p. 100 du poids de résidu mis en œuvre, n'est pas également facile à appliquer à toutes les variétés d'osmiure : elle s'emploie surtout avec succès

dans le cas des osmiures en lamelles très finement divisées qui constituent le n° 4 de la classification de H. Sainte-Claire Deville et H. Debray (Voir p. 2). Pour les osmiures compacts, il y a avantage à les désagréger d'abord par calcination avec du zinc, comme il a été indiqué plus haut.

## PRÉPARATION DE L'OSMIUM MÉTALLIQUE

Les méthodes d'extraction dont nous venons d'indiquer le principe fournissent l'osmium, soit à l'état de peroxyde sublimé, soit à l'état de solutions alcalines de ce corps. Pour passer de là à l'osmium métallique, diverses méthodes ont été employées, soit par voie humide, soit par voie sèche.

Vauquelin (*loc. cit.*, p. 186), après avoir acidulé par de l'acide chlorhydrique la solution de peroxyde d'osmium, en précipite l'osmium au moyen d'une lame de zinc métallique : cette méthode fournit le métal sous forme de flocons bleu foncé, qui paraissent noirs après s'être rassemblés. Elle présente l'inconvénient d'exiger du zinc purifié par distillation, et de faire perdre une partie du peroxyde, entraîné à l'état gazeux par l'hydrogène qui se dégage. Berzelius (*Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 258; 1829) préfère agiter la solution du peroxyde, rendue acide par un excès d'acide chlorhydrique, avec du mercure qui déplace l'osmium et fournit un amalgame de ce métal. Cet amalgame, d'ailleurs mélangé de mercure libre et de chlorure mercurique, est ensuite chauffé dans un courant d'hydrogène jusqu'à distillation complète du mercure et de son chlorure, l'osmium restant seul sous la forme d'une poudre noire poreuse, dénuée d'éclat métallique. Ce procédé d'extraction de l'osmium par amalgamation est, à quelques détails près, celui par lequel Tennant (1804) isola pour la première fois ce métal.

Ces procédés de réductiou par voie humide ont l'inconvénient d'employer des réducteurs métalliques, qui risquent d'introduire des impuretés dans le métal mis en liberté. On préfère aujourd'hui employer comme corps réducteur l'acide formique ou un formiate alcalin, qui réduit à chaud les solutions du peroxyde, en donnaut un dépôt d'osmium sous la forme d'une poudre d'un noir bleuâtre (Doebereiner, *Lieb. Ann.*, t. XIV, p. 17; 1835).

Berzelius a préparé également l'osmium métallique par voie sèche : il volatilise le peroxyde dans un courant d'hydrogène et fait passer le mélange dans un tube de verre chauffé au rouge sur une faible portion de sa longueur. Le peroxyde est, en ce point, réduit par l'hydrogène, et l'osmium mis en liberté forme sur la paroi du tube un anneau compact doué de l'éclat métallique (Berzelius, *loc. cit.*).

La réduction du peroxyde d'osmium par voie sèche peut être obtenue de même, dans un tube de porcelaine porté au rouge, au moyen de l'oxyde de carbone, ou plus simplement du mélange d'oxyde de carbone et de gaz carbonique résultant de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique. L'osmium

ainsi obtenu est amorphe et pulvérulent. On l'obtient au contraire à l'état cristallisé, si l'on réduit des vapeurs de peroxyde pur (plusieurs fois distillé) par du charbon pur chauffé au rouge : il suffit pour cela de faire passer, dans un tube de porcelaine porté au rouge, des vapeurs de benzine, qui déposent sur ses parois une couche de charbon pur, puis des vapeurs de peroxyde entraînées par un courant d'azote (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Comptes Rendus*, t. LXXXII, p. 1077; 1876).

Mais le procédé le plus commode, pour obtenir en une seule opération des quantités notables d'osmium métallique, consiste à décomposer par la chaleur, à l'abri de l'air, des combinaisons de ce métal qui soient exemptes d'autres matières fixes.

Berzelius (*Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XLII, p. 191; 1829) traite le peroxyde ou sa solution par un grand excès d'ammoniaque et fait digérer la liqueur ainsi obtenue entre 40° et 50° pendant plusieurs heures. Cette liqueur, d'abord jaune, noircit en dégageant de l'azote; elle laisse ensuite déposer une poudre brune, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'ammoniaque en excès, et dont on complète la précipitation en chassant l'excès d'ammoniaque par évaporation. Cette poudre (hydrate d'osmioammonium, voir p. 112) est dissoute dans l'acide chlorhydrique; la liqueur obtenue est évaporée à sec, et le résidu de cette évaporation (chlorure d'osmioammonium, voir p. 114) est calciné dans une cornue jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz chlorhydrique. Cette décomposition est accompagnée d'un boursouflement que l'on peut éviter en ajoutant, avant la calcination, une petite quantité de chlorure d'ammonium. On obtient de la sorte l'osmium sous forme d'une masse faiblement cohérente, poreuse, boursouflée, d'un bleu gris et d'un grand éclat métallique.

Wœhler (*Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. LIV, p. 318; 1833) dissout le peroxyde dans la potasse, ajoute un excès de sel ammoniac et évapore à sec : le produit obtenu est calciné au rouge faible, à l'abri de l'air. La masse noire qui résulte de cette calcination abandonne, après plusieurs lavages, l'osmium à l'état de poudre noire.

Frémy (*Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. XLIV, p. 391; 1855) traite la solution de peroxyde dans la potasse par un peu d'alcool, qui réduit partiellement cet oxyde et fournit un précipité d'osmiate de potassium, sous la forme d'une poudre rose, cristalline, insoluble dans une eau alcoolique. Ce sel est lavé à l'alcool aqueux, puis traité par une solution de chlorure d'ammonium qui le transforme en un composé jaune peu soluble, le chlorure d'osmyldiammonium (Voir p. 115). Ce corps, lavé avec une solution de chlorure d'ammonium et calciné dans un courant d'hydrogène, fournit un résidu d'osmium pur très divisé.

Le même procédé, sous une forme un peu plus simple, mais qui donne moins de garanties au point de vue de la pureté du produit obtenu, a été employé par W. von Schneider (*Lieb. Ann.*, Supplbd. V, p. 267; 1867). Il évite le passage à l'état d'osmiate alcalin, en traitant directement par un excès d'ammoniaque la liqueur obtenue en recevant dans de l'alcool le mélange de peroxyde et de gaz chlorhydrique que fournit l'attaque des osmiures d'iridium d'après le procédé

Wœhler (Voir p. 6). Le chlorure d'osmyldiammonium ainsi obtenu est recristallisé par dissolution dans l'eau bouillante, puis calciné à l'abri de l'air.

Enfin la méthode suivante, employée par H. Saiute-Claire Deville et H. Debray (*Ann. des Mines*, 5e série, t. XVI, p. 11; 1859) dans leurs importantes recherches sur les métaux de la mine de platine, permet d'obtenir rapidement des quantités relativement grandes d'osmium métallique. Le peroxyde qui distille daus l'attaque des osmiures d'iridium par les procédés indiqués plus haut, étaut reçu dans une solution ammoniacale étendue, la dissolution qui en résulte est sursaturée par de l'hydrogène sulfuré; on complète la précipitation du sulfure d'osmium en portant le mélange à l'ébullition, et l'on filtre. On sèche le filtre et son contenu, sans trop élever la température, sans quoi le sulfure d'osmium prendrait feu et disparaîtrait presque complètement à l'état de peroxyde et de gaz sulfureux. Le sulfure séché est alors introduit dans un creuset en charbon de cornue, bien lisse à l'intérieur, muni d'un couvercle qui le recouvre à frottement, et que l'on enferme lui-même dans uu creuset de terre réfractaire. Entre les deux creusets on verse du sable, on ferme le creuset de terre avec un bon couvercle, et l'on chauffe pendant quatre à cinq heures à la température de fusion du nickel. Le sulfure d'osmium, réduit par la chaleur, laisse un métal brillant en petits fragments qui se divisent avec une très grande facilité.

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'OSMIUM

**Couleur.** — L'osmium, à son plus haut degré de cohésion, est un métal d'un beau bleu, teinté de gris, et prenant une couleur violette, lorsque la lumière se réfléchit plusieurs fois sur sa surface. A l'état très divisé, c'est une poudre d'un noir bleuâtre, complètement dénuée d'éclat métallique.

**Cristallisation.** — Il peut être obtenu à l'état cristallisé, soit à partir du peroxyde d'osmium, par réduction de sa vapeur par le charbon au rouge vif (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray; voir p. 8), soit en dissolvant l'osmium amorphe dans un dissolvant approprié, par exemple l'étain fondu : on chauffe au rouge vif, daus un creuset de charbon, une partie d'osmium amorphe avec 3 ou 4 parties d'étain pur; on laisse refroidir lentement la masse fondue, et l'on traite le culot obtenu par de l'acide chlorhydrique bouillant, qui ne dissout que l'étain, en laissant l'osmium sous forme d'une poudre cristalline bleu foncé. Ces cristaux, trop petits pour pouvoir être mesurés, se présentent au microscope comme de petites trémies très fines, qui paraissent formées de cubes ou de rhomboèdres voisins du cube (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Comptes Rendus*, t. LXXXII, p. 1076; 1876).

On peut encore, comme l'a montré H. Debray (*Comptes Rendus*, t. XCV, p. 879; 1882), employer comme dissolvant la pyrite. Fondu avec de la pyrite et un peu de borax, l'osmium amorphe donne un culot d'où l'on retire, par l'action de l'acide chlorhydrique, de l'osmium cristallisé avec sa couleur bleue caractéristique.

**Densité.** — La densité de l'osmium varie très notablement avec l'état plus ou moins divisé sous lequel il est obtenu. Préparé par amalgamation (Berzelius ; voir p. 7), c'est une masse spongieuse, à demi métallique, exhalant une odeur très forte de peroxyde d'osmium, ce qui indique une altération sensible par l'oxygène dès la température ordinaire; sa densité est alors voisine de 7. Préparé par réduction du peroxyde par l'hydrogène (Berzelius; voir p. 7), il possède l'éclat métallique et une densité voisine de 10. Obtenu par calcination de son sulfure (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray; voir p. 9), il est brillant, de couleur bleue plus claire que la couleur du zinc, et sa densité est au moins deux fois plus forte que celle qui vient d'être citée : sur des échantillons ayant été fortement chauffés, mais non fondus, cette densité a été trouvée de 21,3 et même 21,4.

L'osmium cristallisé (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray ; voir p. 9) possède une densité encore plus forte, comme le montrent les nombres suivants (*Comptes Rendus*, t. LXXXII, p. 1076; 1876) :

| | |
|---|---|
| Poids de la matière dans l'air à 11°,5 et 755 millimètres. | 108gr,048 |
| Perte de poids dans l'eau à 8°,5........................ | 4 ,807 |
| Densité (non corrigée)................................. | 22 ,477 |

Enfin l'osmium fondu (A. Joly et M. Vèzes; voir p. 12) possède également une densité voisine de 22,48. L'osmium est ainsi, sous ses deux formes les plus compactes, le plus lourd des corps connus.

**Dureté.** — Sous ces mêmes formes, et particulièrement à l'état fondu, l'osmium est un métal très dur : il entame profondément le verre et raye le quartz; mais il est rayé par la topaze, ce qui assigne à sa dureté la valeur 7,5 dans l'échelle habituellement admise. Les limes les mieux trempées ne réussissent pas à l'entamer (A. Joly et M. Vèzes, *Comptes Rendus*, t. CXVI, p. 577; 1893). Il est cassant et peut être pulvérisé assez facilement au mortier d'Abich ; sa cassure est cristalline.

**Chaleur spécifique.** — La chaleur spécifique de l'osmium a été mesurée à deux reprises par Regnault. Une première série de mesures (*Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série. t. XLVI, p. 262; 1856) a porté sur un échantillon préparé par la méthode de Frémy et obtenu sous la forme de « masses spongieuses, légèrement agrégées, d'un éclat métallique bleuâtre ». Trois expériences, effectuées entre les limites de 98° et 9° environ, ont fourni les valeurs concordantes :

0,0310 0,0308 0,0301,

dont la moyenne est 0,03063. Une seconde série (*Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. LXIII, p. 14; 1861) a porté sur un échantillon d'osmium préparé par le même procédé, mais rassemblé par une forte compression en un lingot cylindrique. Elle a fourni, entre 98° et 19° environ, la valeur

0,03113.

Le produit de ce nombre par le poids atomique 191 adopté pour ce métal est égal à 5,9, ce qui satisfait assez bien à la loi de Dulong et Petit.

**Coefficient de dilatation.** — Fizeau (*Comptes Rendus*, t. LXVIII, p. 1125; 1869) a mesuré le coefficient de dilatation linéaire de l'osmium sur un échantillon préparé par H. Sainte-Claire Deville et « à demi fondu » (il s'agit ici vraisemblablement d'un échantillon aggloméré par chauffage au point de fusion du rhodium; voir plus bas). Ces mesures ont fourni les résultats suivants :

Coefficient de dilatation linéaire :

$$\alpha_{\theta = 40^\circ} = 0{,}00000657.$$

Variation de ce coefficient par degré :

$$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\theta} = 2{,}18.$$

Allongement de l'unité de longueur entre 0° et 100°

$$100\left(\alpha_{\theta = 40^\circ} + 10\frac{\Delta\alpha}{\Delta\theta}\right) = 0{,}000679.$$

**Action des hautes températures.** — L'osmium a été longtemps regardé comme infusible. H. Sainte-Claire Deville et H. Debray (*Ann. des Mines*, 5e série, t. XVI, p. 14; 1859) ont cherché à le fondre, au moyen d'un chalumeau oxyhydrique, dans un creuset de charbon entouré d'un creuset de chaux vive, l'un et l'autre bien fermés; le tout est placé au centre d'un four en chaux vive, dans lequel la flamme du chalumeau entoure de toutes parts le double creuset contenant l'osmium. Le métal est ainsi porté à une température que les auteurs estiment correspondre à la fusion du rhodium. Après refroidissement, on trouve l'osmium complètement métallique, avec l'éclat et le ton bleuâtre caractéristiques de ce métal. Très condensé sans doute, il n'a cependant pas été fondu : car il est plein de cavités irrégulières qui se seraient arrondies même par le simple effet d'un ramollissement. Ces cavités diminuent la densité de la matière, parce qu'elles ne se remplissent pas d'eau, n'étant pas toujours en communication avec l'extérieur (*loc. cit.*, p. 13; c'est avec des échantillons ainsi traités que les auteurs ont trouvé pour la densité de l'osmium les valeurs 21,3, 21,4). D'un autre côté, tout le temps que dure l'expérience, on ne sent aucune odeur d'osmium dans la flamme, pourvu que le creuset soit resté intact. On peut donc dire qu'à la température de fusion du rhodium, et en vase clos, l'osmium est infusible et fixe (*loc. cit.*, p. 17).

Mais il n'en est plus de même à une température supérieure, par exemple à la température à laquelle le ruthénium est en pleine fusion, ce que l'on ne peut obtenir qu'au moyen d'un chalumeau oxyhydrique dans lequel les gaz sont mélangés à l'avance : la température maxima est alors obtenue à 3 ou 4 millimètres au plus de l'extrémité du chalumeau. Quand on soumet l'osmium

à l'action de cette flamme, qui doit, pour avoir son maximum d'effet, n'être ni oxydante ni réductrice, on voit qu'à un moment précis où la chaleur devient maximum, des quantités considérables d'osmium disparaissent avec une grande rapidité pour venir se déposer à l'état de suie sur un corps immédiatement voisin que l'on interpose près de la flamme. L'osmium peut bien brûler; il brûle en effet : mais il est un moment où, pour l'opérateur, il devient évident qu'il se volatilise. « Nous concluons de ces expériences qu'à la température où l'iridium est en pleine fusion, où le platine lui-même se vaporise, l'osmium devient volatil. Mais même alors l'œil exercé qui suit attentivement le phénomène ne peut saisir, dans les morceaux d'osmium qui disparaissent rapidement, la moindre trace de fusion. Il faudrait chauffer l'osmium dans le vide et au moyen d'un arc voltaïque puissant pour résoudre cette question définitivement » (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *loc. cit.*, p. 18).

L'expérience ainsi souhaitée par ces auteurs n'a pu être réalisée que plus de trente ans après : l'osmium est fusible dans l'arc électrique et peut être ainsi obtenu sous forme de lingots très brillants, de couleur gris bleuâtre. L'opération est effectuée dans un appareil clos, tel que le petit four électrique de Ducretet et Lejeune (*Comptes Rendus*, t. CXVI, p. 639; 1893), que traverse un courant lent de gaz carbonique : les pertes d'osmium à l'état de peroxyde sont ainsi évitées. Le métal, contenu dans une coupelle en charbon, est rapidement porté à la plus haute température de l'arc : il fond alors sans se volatiliser sensiblement. On réussirait moins bien en opérant dans des creusets en chaux : au contact du métal, la chaux est transformée assez profondément en une matière vitrifiée dans laquelle le métal reste incrusté, mal rassemblé d'ailleurs (A. Joly et M. Vèzes, *Comptes Rendus*, t. CXVI, p. 577; 1893).

La température à laquelle s'effectue cette fusion n'a point été encore déterminée.

**Spectre.** — Le spectre de l'osmium a été étudié par Huggins (*Phil. Trans.*, t. CLIV, p. 139; 1864), Thalén (*Ann. de Chim. et Phys.*, 4e série, t. XVIII, p. 243; 1868) et Gouy (*Ann. de Chim. et Phys.*, 5e série, t. XVIII, p. 1; 1879). Il comprend un assez grand nombre de raies brillantes entre les longueurs d'onde

$$\lambda = 626^{\mu} \quad \text{et} \quad \lambda = 426^{\mu},$$

avec une raie principale dans l'indigo, correspondant à :

$$\lambda = 442^{\mu}, 2.$$

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L'OSMIUM

Au point de vue chimique, le caractère fondamental de l'osmium métallique est la facilité avec laquelle il peut être transformé par oxydation en un oxyde volatil et très dangereux à respirer, le peroxyde d'osmium $OsO^4$.

**Action de l'oxygène.** — L'osmium très divisé, obtenu à froid par voie humide, est très oxydable : au contact de l'air, il émet dès la température ordinaire des vapeurs odorantes de peroxyde. Ces vapeurs peuvent parfois être assez faibles pour qu'on ne puisse reconnaître leur odeur spéciale; mais leur existence ne pourra cependant pas être mise en doute, si l'on constate que les bouchons de liège, fermant les vases qui contiennent l'osmium ainsi préparé, se recouvrent promptement d'une poudre noire, qui est de l'osmium réduit par la matière organique du bouchon (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Comptes Rendus*, t. LXXXVII, p. 441 ; 1878). Une élévation de température facilite l'oxydation et peut provoquer la disparition complète du métal : « On ne doit pas cependant regarder ce phénomène comme une simple volatilisation; c'est une véritable combustion, qu'on reconnaît aisément à l'odeur suffocante de peroxyde qui se répand dans l'air » (Vauquelin, *Ann. de Chimie*, t. LXXXIX, p. 243; 1814).

L'osmium cristallisé, ou fondu, ou rendu compact par calcination à l'abri de l'air, est au contraire peu oxydable à basse température (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *loc. cit.*). A froid, il est à peu près sans odeur, et peut être assez fortement chauffé sans fournir de peroxyde. Ce n'est qu'à partir d'une température correspondant à peu près à la fusion du zinc (environ 400°), qu'il commence à s'oxyder (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Ann. des Mines*, 5e série, t. XVI, p. 11; 1859). A cet état compact, il cesse de s'oxyder quand on le retire du feu; au contraire, l'osmium très divisé, une fois enflammé, continue à brûler, « en s'entretenant lui-même à la chaleur rouge » (Berzelius, *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 260; 1829). Ces expériences, comme toutes celles du reste dans lesquelles du peroxyde d'osmium peut prendre naissance, ne doivent être faites qu'avec « des précautions extrêmes : l'un de nous, qui l'a faite deux fois, a été pendant vingt-quatre heures presque aveugle, parce que le courant d'air qui devait le protéger contre les vapeurs abondantes de peroxyde, ayant changé de direction, l'a fait rebrousser sur lui d'une manière imprévue. On ressent alors dans les yeux la douleur que produit un coup vigoureusement asséné. L'osmium réduit à la surface de la conjonctive ne disparaît pas de suite et contribue, avec l'inflammation, à rendre la vue trouble » (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *loc. cit.*, p. 18).

Ot. Sulc (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. XIX, p. 332; 1899) a déterminé les températures auxquelles l'osmium métallique, chauffé dans un courant d'air ou d'oxygène, commence à subir une diminution de poids sensible à la balance. Il a opéré sur de l'osmium en poudre fine, de couleur bleue, qui lui a fourni les résultats suivants :

| NATURE du courant gazeux | TEMPÉRATURE | PERTE DE POIDS subie en une heure par 100 grammes d'osmium (moyenne) |
|---|---|---|
| Air | 212° | 0gr,07 |
| — | 270° | 2 ,51 |
| Oxygène | 155° | 0 ,00 |
| — | 170° | 0 ,026 |
| — | 182° | 0 ,033 |
| — | 215° | 1 ,03 |

Il tire de ces résultats cette conclusion, que l'oxydation de l'osmium commence vers 200° dans l'air, vers 160° dans l'oxygène. Mais il faut observer que, comme il résulte des faits cités plus haut, l'oxydabilité de ce métal dépend essentiellement de son état de division, et par suite de son mode de préparation : les résultats ci-dessus ne sont donc valables qu'en ce qui concerne les échantillons étudiés par Ot. Sulc. Ses conclusions peuvent d'autant moins être généralisées que cet auteur ne donne aucune indication sur la façon dont ces échantillons ont été obtenus (M. Vèzes, *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. XX, p. 230 ; 1899).

Comme l'oxygène libre, l'oxygène naissant, tel par exemple qu'il se produit au pôle positif d'un voltamètre, transforme facilement l'osmium en peroxyde. Le courant de deux éléments Bunsen, passant dans un voltamètre dont le pôle positif est formé par une éponge d'osmium poreux, suffit pour faire percevoir aussitôt l'odeur de ce corps. Si le voltamètre, au lieu d'eau acidulée par de l'acide sulfurique, contient une solution étendue de soude, celle-ci se colore en jaune foncé, tandis que l'électrode négative se recouvre d'un léger dépôt métallique : traitée ensuite par l'acide azotique, la liqueur se décolore avec mise en liberté de peroxyde, sans donner lieu à aucun précipité, ce qui démontre qu'elle ne contient pas d'osmiate alcalin (Wœhler, *Lieb. Ann.*, t. CXLVI, p. 376; 1868).

**Action de l'eau.** — Enfin la même transformation de l'osmium en peroxyde peut être produite aux dépens de l'oxygène combiné, c'est-à-dire par l'action de composés oxygénés.

C'est ainsi que, d'après Claus (*Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 149; 1863), l'osmium décompose la vapeur d'eau à haute température, en donnant de l'hydrogène et du peroxyde d'osmium. Cette réaction, inverse de celle qui a permis à Berzelius de préparer l'osmium par la réduction du peroxyde par l'hydrogène (Voir p. 7), demanderait à être étudiée en détail : il serait intéressant de savoir entre quelles limites de température peuvent s'effectuer ces deux réactions inverses, si leur coexistence peut donner lieu à des phénomènes d'équilibre, et si l'une ne pourrait pas s'expliquer par une dissociation du peroxyde, ou l'autre par la dissociation de la vapeur d'eau.

Il n'est pas sans intérêt de faire remarquer, du reste, que Claus, en affirmant cette décomposition de la vapeur d'eau par l'osmium chauffé, et la production de peroxyde « aux dépens de l'oxygène de l'eau », ne cite aucun fait à l'appui de son affirmation. Celle-ci est d'ailleurs, au moins en partie, en contradiction avec

une observation de Regnault (*Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. LXII, p. 366; 1836). Regnault a bien observé qu'un courant de vapeur d'eau, passant sur de l'osmium fortement chauffé, produit une quantité assez considérable de gaz hydrogène; mais il n'a pas pu constater, dans ces conditions, de production de peroxyde. « La matière, primitivement d'un beau noir, était devenue d'un bleu assez intense; elle n'avait cependant pas augmenté de poids, car, chauffée de nouveau dans un courant de gaz hydrogène, elle n'éprouva pas de perte sensible. »

On le voit, l'étude de cette réaction demanderait à être reprise.

**Action des alcalis et des oxydants alcalins.** — Une réaction analogue a lieu avec les hydrates alcalins. Chauffé au contact de la potasse fondue, l'osmium donne une masse noire, qui se dissout dans l'eau sans dégagement gazeux sensible, en donnant une solution, fortement colorée en jaune rougeâtre, d'osmiate de potassium $OsO^4K^2$; cette solution, traitée par un acide, fournira du peroxyde, en même temps qu'un précipité noir gélatineux de bioxyde d'osmium hydraté $OsO^2,2H^2O$ (Wœhler, *Lieb. Ann.*, t. CXL, p. 253; 1866). Dans cette réaction, l'oxydation de l'osmium s'est faite aux dépens de l'eau contenue dans l'hydrate alcalin. Elle sera plus complète si l'on ajoute à cet hydrate un corps oxydant, par exemple un azotate alcalin : c'est ainsi qu'un mélange de nitre et de potasse, à haute température, attaque aisément l'osmium, même sous forme compacte, même combiné à l'iridium sous forme d'osmiure d'iridium. C'est en effet ce mélange oxydant, ou des mélanges équivalents (chlorate de potassium et potasse, azotate de baryum et baryte, bioxyde de baryum, etc.) que nous avons vu employer pour l'attaque de l'osmiure d'iridium (Voir p. 6, méthodes de Vauquelin, de Fritzsche, de H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, de Claus). Dans tous les cas, en ajoutant de l'acide azotique au produit de cette attaque et portant le mélange à l'ébullition, on verra distiller, à l'état de peroxyde, la totalité de l'osmium employé.

**Action des acides.** — Enfin l'osmium peut encore être transformé en peroxyde par des oxydants acides. Mais ici l'attaque n'a lieu que si le métal est à l'état poreux et finement divisé : sous forme compacte, l'osmium est inattaquable par tous les acides, même par l'eau régale. Sous forme divisée, il est lentement attaqué par l'acide azotique, mieux par l'eau régale, mieux encore par l'acide azotique fumant, surtout sous l'action de la chaleur; il en résulte du peroxyde et des vapeurs nitreuses qui distillent ensemble (Berzelius, *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 259; 1829). L'acide sulfurique concentré et bouillant attaque de même l'osmium divisé avec production de peroxyde et de gaz sulfureux; il en est de même des bisulfates alcalins, au voisinage du rouge sombre. Au contraire l'acide chlorhydrique est sans action sur l'osmium.

**Action des éléments halogènes.** — A la température ordinaire, le chlore n'agit pas sur l'osmium, même très divisé. Il l'attaque au contraire sous l'action de la chaleur. Mais l'attaque n'est jamais complète, et les produits qu'elle fournit sont variables avec les conditions de l'expérience et assez mal définis. D'après

Berzelius (*Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL., p. 261; 1829), il se forme au premier instant un beau sublimé vert foncé; puis, si l'on fait passer un excès de chlore, une vapeur jaunâtre se produit dans le tube et va se déposer un peu plus loin, sous forme d'un précipité pulvérulent de couleur rouge cinabre foncé. Dans le cas où l'on emploie un courant de chlore mal desséché, ces deux dépôts amorphes, vert et rouge cinabre, prennent une structure cristallisée, sans changer de couleur; ils sont alors accompagnés, sur les parois du tube, d'une couche transparente cristallisée de couleur jaune. Berzelius considérait les produits amorphes, vert et rouge cinabre, comme les chlorures anhydres $OsCl^2$ et $OsCl^4$, et les produits cristallisés correspondants comme des hydrates de ces chlorures; mais il n'en a fait aucune analyse. Claus (*Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 149; 1863) a expliqué ces résultats par la présence, dans le courant de chlore employé par Berzelius, de vapeur d'eau et d'air qui transforment une partie de l'osmium en peroxyde : c'est ce corps, coloré en jaune par un peu de chlore, qui constitue la couche jaune transparente signalée par Berzelius. Quant au produit vert, c'est un mélange dû aussi à l'insuffisante dessiccation du gaz employé.

Si en effet on opère avec un courant de chlore parfaitement desséché, en ayant soin de chasser d'abord tout l'air de l'appareil, puis de chauffer doucement l'osmium dans le chlore pour chasser l'humidité que retient toujours ce métal quand il a été préparé par réduction dans l'hydrogène; si enfin on ne commence à chauffer fortement l'osmium dans le chlore que lorsque l'un et l'autre ont été ainsi complètement débarrassés de vapeur d'eau et d'air, les résultats obtenus sont tout différents. Il se produit au voisinage du métal chauffé un sublimé noir qui est le chlorure osmieux $OsCl^2$; puis un sublimé rouge cinabre, qui va se condenser plus loin de la partie chauffée : c'est le chlorure osmique $OsCl^4$. Ces deux dépôts ne sont point cristallisés et forment une couche opaque sur les parois du tube. La réaction s'arrête bientôt, le métal devenant plus compact sous l'action de la chaleur et cessant dès lors d'être attaquable par le chlore : de sorte que la quantité de chlorures ainsi obtenue ne dépasse pas un dixième du poids du métal employé. Le résidu métallique a pris une couleur grise; il contient un peu de chlorure osmique, qu'il cède à l'eau en la colorant en jaune clair.

Le chlorure osmieux, de couleur bleu noir, donne avec l'eau une solution bleue; le chlorure osmique, rouge cinabre, donne une solution jaune. Le mélange de ces deux corps donnera donc, au contact d'une petite quantité d'eau, une couleur verte : et par là s'explique la formation d'un produit vert dans les expériences de Berzelius (Claus, *loc. cit.*).

Moraht et Wischin (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. III, p. 166; 1893) ont confirmé ces résultats des expériences de Claus : même avec de l'osmium très divisé, chauffé pendant plusieurs heures dans un courant de chlore très sec, ils n'ont jamais pu obtenir l'attaque complète du métal. Un mélange de chlore et d'oxyde de carbone, mélange déjà employé par A. Joly (*Comptes Rendus*, t. CXIV, p. 291; 1892) pour la transformation du ruthénium en produits chlorés, ne leur a pas donné de meilleurs résultats; dans ce cas, l'attaque du métal fournit de petites écailles jaune d'or, qu'une température plus élevée détruit, et que les auteurs

ont obtenu en trop faible quantité pour pouvoir en faire l'analyse ; mais cette attaque est toujours incomplète, et la proportion de métal non attaqué est, à peu de chose près, aussi forte que lorsqu'on emploie le chlore seul.

Une attaque analogue, fournissant une petite quantité de chlorures, mais toujours incomplète, a été observée par Dudley (*Journ. of the Am. Chem. Soc.*, t. XV, p. 272; 1893) dans l'action d'un mélange de gaz chlorhydrique et d'oxygène sur l'osmium divisé, à chaud.

L'attaque de l'osmium pulvérulent par le chlore à haute température se fait, au contraire, d'une façon complète, si l'on opère en présence du chlorure de potassium ; dans ce cas, elle donne naissance à un chlorosel très stable, le chloroosmiate de potassium $OsCl^6K^2$. On obtient en effet ce sel en mêlant intimement de l'osmium métallique en poudre avec un poids égal de chlorure de potassium, et chauffant au rouge naissant dans un courant de chlore bien sec. Le chlore est absorbé lentement, et l'on obtient une poudre rouge non fondue, d'une couleur analogue à celle du minium, mais un peu plus foncée; elle se dissout moins facilement dans l'eau chargée de sels que dans l'eau pure, et l'on peut en séparer l'excès de chlorure de potassium au moyen d'un peu d'eau froide (Berzelius, *loc. cit.*, p. 264). Le chlorure de sodium peut également être employé ; le sel qui prend alors naissance est le chloroosmiate de sodium $OsCl^6Na^2,6H^2O$. Dans un cas comme dans l'autre, l'attaque est facile et complète : 10 à 12 grammes de métal peuvent être ainsi attaqués en une seule opération, en laissant moins de 1 décigramme de résidu non attaqué (Seubert, *Lieb. Ann.*, t. CCLXI, p. 298; 1891). Dans ces attaques, de petites quantités de produits volatils (chlorure osmieux ou osmique, peroxyde d'osmium) peuvent prendre naissance, si l'on opère avec du métal qui a séjourné pendant quelque temps au contact de l'air : on évitera leur formation, en chauffant dans un courant d'hydrogène, immédiatement avant l'attaque par le chlore, le mélange d'osmium et de chlorure alcalin (Seubert, *loc. cit.*).

Le brome, l'iode, sont sans action sur l'osmium, même très divisé; soit à froid, soit sous l'action de la chaleur, le métal n'est point attaqué. Il en est encore de même, si l'on se place dans des conditions analogues à celles dans lesquelles l'attaque de l'osmium par le chlore peut être rendue complète, c'est-à-dire si l'on chauffe un mélange d'osmium et de bromure de potassium dans la vapeur de brome, ou un mélange d'osmium et d'iodure de potassium dans la vapeur d'iode (Moraht et Wischin, *loc. cit.*, p. 171 et 174).

L'action du fluor sur l'osmium n'a point été étudiée.

**Action du soufre.** — Lorsqu'on fait passer de la vapeur de soufre sur de l'osmium chauffé au rouge sombre, la combinaison des deux corps se fait avec dégagement de chaleur et de lumière (Berzelius, *Traité de Chimie*, trad. Hœfer et Esslinger, 2e éd. française, t. II, p. 408; 1846). Le sulfure obtenu est décomposé complètement par la chaleur à température plus élevée ; cette décomposition ayant été obtenue dans un creuset de terre, à l'abri de tout gaz réducteur, ne peut être attribuée qu'à la seule action de la chaleur (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Ann. des Mines*, 5e série, t. XVI, p. 19; 1859).

**Action du phosphore.** — L'osmium, fortement chauffé dans la vapeur de phosphore, l'absorbe avec incandescence. Le phosphure résultant de cette réaction est blanc et possède l'éclat métallique, s'il a été préparé à haute température ; si au contraire il a été obtenu à la plus basse température à laquelle l'attaque soit possible, il est noir et ne prend l'aspect métallique que par le frottement. Il est assez facilement combustible, et brûle parfois spontanément, sans flamme, quand on l'expose à l'air ; il fournit dans ces conditions une masse vert foncé que Berzelius considère comme un phosphate d'osmium (?). Il ne semble pas se former de peroxyde d'osmium pendant la combustion de ce phosphure (Berzelius, *loc. cit.*, p. 410).

**Action des métaux.** — L'osmium s'unit à plusieurs métaux sous l'action de la chaleur ; mais il n'y a là, en général, qu'un phénomène de dissolution pure et simple, l'action des acides sur le culot métallique ainsi obtenu laissant le plus souvent un résidu formé d'osmium exempt d'autres métaux (Voir p. 23, *Alliages de l'osmium*).

**Propriétés catalytiques.** — Comme les autres métaux de la mine de platine, l'osmium divisé possède la faculté de provoquer des combinaisons entre deux gaz par le seul fait de son contact avec leur mélange ; par exemple, une éponge d'osmium, chauffée à 40° ou 50°, provoque l'explosion d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène (Dulong et Thenard, *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XXIV, p. 381 ; 1823 ; — H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Ann. des Mines*, 5e série, t. XVI, p. 19 ; 1859).

Un mélange d'amiante et d'osmium très divisé provoque dès 150° la combinaison d'un mélange d'éthylène et d'air, dès 200° celle d'un mélange de triméthylène et d'air ; l'or et les autres métaux de la mine de platine ne provoquent les mêmes combinaisons qu'à des températures plus élevées. L'osmium se montre donc, à ce point de vue, le plus actif des métaux précieux (Phillips, *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. VI, p. 226 ; 1894).

## USAGES DE L'OSMIUM

L'osmium est rarement utilisé à l'état pur : cependant Auer von Welsbach (*Der Gastechniker*, année 1898, p. 83) a proposé récemment de l'employer pour faire les filaments des lampes à incandescence, qui acquerraient ainsi plus d'éclat et plus de durée (Voir à ce sujet Gibson, *Electrical Review*, année 1898, p. 504 ; et Moul, *Electrical Review*, année 1898, p. 541).

Sa combinaison naturelle avec l'iridium, l'osmiure d'iridium, est, au contraire, grâce à sa très grande dureté et à son inaltérabilité, susceptible de nombreuses applications. On l'emploie, par exemple, pour faire des pointes de plumes à écrire ; les échantillons d'osmiure les plus propres à cet usage sont les grains durs et arrondis, qui ne s'écaillent pas sous le choc ou par la chaleur, et qui semblent

différer aussi, par leur composition, des cristaux plats en forme de feuillets (Philipp, *Mon. scient. Quesneville*, année 1878, p. 71). Le capitaine Johnson (*Dingler's Polyt. Journ.*, t. LXXIX, p. 79; 1841) recommande également l'osmiure d'iridium pour faire les pivots et pointes sur lesquels on suspend les boussoles marines par leur chape; en effet, il est dur, dépourvu d'élasticité et de pouvoir magnétique, et il est inoxydable. Scharnweber (*D. R. Patent*, n° 35395, 12 juillet 1885, et *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CCLXI, p. 314; 1886) propose aussi d'employer l'osmiure d'iridium pour garnir les pointes des charbons des lampes à arc.

Quelques combinaisons de l'osmium sont aussi susceptibles d'applications. Heræus (cité par Philipp, *loc. cit.*, p. 73) conseille l'emploi de l'osmiate de potassium comme réactif pour découvrir les matières azotées dans l'analyse des eaux, au point de vue de leur salubrité.

Mercier (*Comptes Rendus*, t. CIX, p. 951 ; 1889) a proposé l'emploi des chloroosmites alcalins pour remplacer le chlorure d'or dans les bains de virage des épreuves photographiques positives : une solution au millième de chloroosmite d'ammonium, acidulée par l'acide acétique, donne des tons bruns qui passent ensuite au bleu d'azur; en présence d'acides minéraux, la teinte finale devient violet tendre.

Enfin nous aurons l'occasion d'indiquer plus loin, on étudiant le peroxyde d'osmium, l'importance acquise par ce corps comme réactif dans les recherches micrographiques.

# COMBINAISONS DE L'OSMIUM

L'osmium forme un assez grand nombre de combinaisons avec les principaux corps simples, notamment le chlore et les éléments analogues, l'oxygène, le soufre, etc. Ces combinaisons, dont plusieurs sont encore mal connues et exigeraient un travail de revision analogue à celui qu'a récemment effectué A. Joly sur les composés du ruthénium (1888-1895), sont douées d'une grande altérabilité; la plupart sont détruites par l'eau chaude, en fournissant, avec des précipités noirs de composition souvent mal déterminée, un dégagement du composé oxygéné le plus nettement défini de l'osmium, le peroxyde $OsO^4$; la plupart s'altèrent également à l'air, surtout à chaud, en fournissant encore, par oxydation, le même peroxyde d'osmium.

Il résulte de là que l'étude de ces combinaisons doit présenter de grandes difficultés, en ce qui concerne leur préparation et leur purification. Elle en présente aussi au point de vue analytique : en particulier, le dosage de l'osmium, dans les combinaisons contenant d'autres éléments fixes, est loin d'être aussi facile que le dosage des autres métaux de la mine de platine dans leurs combinaisons analogues. Comme il n'entre pas dans le cadre de cet ouvrage d'étudier les méthodes de séparation et de dosage de l'osmium, dont l'examen détaillé trouvera sa place ailleurs, nous nous bornons à signaler ici ces difficultés, dont on trouvera plus loin des exemples (Voir pp. 97 et 124), et à indiquer quelques-uns des auteurs qui ont cherché à les résoudre : Frémy (*Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. XII, p. 523; 1844), Lecoq de Boisbaudran (*Comptes Rendus*, t. XCVI, p. 1839; 1883), Seubert (*Lieb. Ann.*, t. CCLXI, p. 257; 1891), Moraht et Wischin (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. III, p. 159; 1893), L. Brizard (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXI, p. 170; 1899).

En se bornant aux plus importantes et aux mieux connues des combinaisons de l'osmium, on peut classer ces combinaisons, au point de vue de la valence dont l'osmium y est affecté, en six groupes, correspondant aux valeurs 2, 3, 4, 5, 6 et 8 de cette valence :

**1° Dérivés de l'osmium divalent :**

| | |
|---|---|
| Bichlorure d'osmium.................... | $OsCl^2$ |
| Protoxyde d'osmium.................... | $OsO$ |
| Sulfite osmieux.......................... | $OsSO^3$ |
| Cyanure d'osmium..................... | $Os(CAz)^2$ |
| et ses dérivés les osmiocyanures......... | $Os(CAz)^6M^4$ |

M représentant un atome d'un métal monovalent.

Dans cette première série de composés, le protoxyde d'osmium paraît jouir de propriétés faiblement basiques. La facile oxydabilité du chlorure et de l'oxyde, que l'air transforme rapidement en dérivés des séries suivantes, et surtout l'isomorphisme parfait des osmiocyanures avec les ferrocyanures correspondants (Voir p. 107), conduisent naturellement à rapprocher cette série des composés du fer au minimum, les sels ferreux.

**2° Dérivés de l'osmium trivalent :**

| | |
|---|---|
| Trichlorure d'osmium.......... | $OsCl^3$ |
| et ses dérivés les chloroosmites.. | $OsCl^3,2MCl$ et $OsCl^3,3MCl$ |
| Sesquioxyde d'osmium.......... | $Os^2O^3$ |

**3° Dérivés de l'osmium quadrivalent :**

| | |
|---|---|
| Tétrachlorure d'osmium.................. | $OsCl^4$ |
| et ses dérivés les chloroosmiates.......... | $OsCl^6M^2$ |
| Bioxyde d'osmium...................... | $OsO^2$ |
| Bisulfure d'osmium...................... | $OsS^2$ |
| Oxysulfure (de Moraht et Wischin)........ | $Os^2O^3(SH)^2$ |
| Acide osmiamique........................ | $OsO(AzO)OH$ |
| et ses sels les osmiamates................ | $OsO(AzO)OM$ |
| Hydrate d'osmioammonium.............. | $OsO(AzH^3)^2(OH)^2$ |
| et ses sels............................... | $OsO(AzH^3)^2X^2$ |

X représeutant un radical acide monovalent ($Cl,AzO^3,1/2SO^4$, etc.).

L'isomorphisme des chloroosmiates avec les chloroplatinates, chloropalladates et chloroiridates correspondants, rattache cette série aux composés du platine, du palladium et de l'iridium quadrivalents. L'existence de l'acide osmiamique, que l'on peut considérer comme un anhydride d'un hydrate d'osmium nitrosé $Os(AzO)(OH)^3$, analogue à l'hydrate de ruthénium nitrosé $Ru(AzO)(OH)^3$, la rattache aussi au ruthénium.

**4° Dérivés de l'osmium quintivalent :**

| | |
|---|---|
| Hypoosmiate de potassium (?)....... | $OsO^3K$ |
| Sulfure hypoosmique................ | $Os^2S^5$ |

**5° Dérivés de l'osmium hexavalent :**

| | |
|---|---|
| Acide osmique.................. | $OsO^4H^2$ |
| et ses sels les osmiates.......... | $OsO^4M^2$ |
| Hydrate d'osmyldiammonium.... | $OsO^2(AzH^3)^4(OH)^2$ |
| et ses sels.................... | $OsO^2(AzH^3)^4X^2$ |

6° **Dérivés de l'osmium octovalent :**

| | |
|---|---|
| Peroxyde d'osmium................ | $OsO^4$ |
| Persulfure d'osmium............... | $OsS^4$ |

Ces trois dernières séries, comprenant des composés oxygénés dont il existe des analogues parmi les composés oxygénés du ruthénium (anhydride hyporuthénique, ruthénates, et surtout peroxyde de ruthénium), achèvent de mettre en évidence l'étroite parenté qui relie ce métal à l'osmium.

Les relations résultant des considérations qui précèdent sont d'accord avec la place occupée par l'osmium dans la classification des éléments rangés par ordre de masses atomiques croissantes. Le huitième groupe de la classification de Mendeléeff est en effet constitué conformément au tableau suivant :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Fer..... ... | 56,0 | Cobalt (?)..... | 58,9 | Nickel (?)... | 58,7 |
| Ruthénium.. | 101,4 | Rhodium...... | 103,0 | Palladium... | 106,3 |
| Osmium..... | 191,0 | Iridium....... | 193,1 | Platine..... | 194,8 |

# COMBINAISONS DE L'OSMIUM AVEC LES MÉTAUX

## ALLIAGES DE L'OSMIUM

L'osmium forme très peu d'alliages avec les autres métaux. On ne retrouve pas chez lui cette propriété, si marquée chez les autres métaux de la mine de platine, de donner des alliages bien définis avec le zinc, l'étain, le plomb, etc.

### OSMIUM ET ÉTAIN

L'osmium se dissout au rouge vif dans un excès d'étain. Si l'on laisse refroidir lentement la masse métallique, l'osmium s'en sépare au moment du refroidissement, comme le silicium se sépare de l'aluminium ou du zinc, c'est-à-dire en cristallisant. Il suffit alors de dissoudre l'étain dans l'acide chlorhydrique pour obtenir une poudre cristalline très dure, qui ne retient pas d'étain, sans que l'acide dissolve sensiblement d'osmium (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Ann. des Mines*, 5e série, t. XVI, p. 12; 1859. — Voir aussi H. Debray, *Comptes Rendus*, t. CIV, p. 1470; 1887).

### OSMIUM ET ZINC

Il en est à peu près de même pour le zinc : ce métal dissout simplement l'osmium sans se combiner à lui. Après refroidissement, si l'on reprend par l'acide chlorhydrique le culot fondu, il reste une poudre d'apparence cristalline qui est de l'osmium pur. C'est le seul des métaux du platine qui ne retienne pas de zinc dans ces conditions (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Comptes Rendus*, t. XCIV, p. 1559; 1882). Si, au lieu de traiter le culot par un acide, on en chasse le zinc par volatilisation, dans un creuset de charbon, à la température de fusion du rhodium, il reste de l'osmium pur, formant une masse d'aspect complètement métallique, avec l'éclat et le ton bleuâtre caractéristiques de ce métal. Le zinc a été complètement éliminé, même si la température n'a pas

dépassé le point de fusion de la fonte (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Ann. des Mines*, 5e série, t. XVI, p. 13; 1859).

### OSMIUM ET FER

Un passage d'un mémoire de Stodart et Faraday (*Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XXI, p. 73; 1822) tend à faire admettre que l'osmium (et aussi l'iridium) pourrait se combiner au fer en lui communiquant des propriétés semblables à celles de l'acier : « Trois centièmes d'iridium et d'osmium, fondus avec du fer pur, donnèrent un bouton que l'on exposa, après l'avoir forgé et poli, avec d'autres morceaux de fer, d'acier, de divers alliages, dans une atmosphère humide ; il fut de tous le dernier sur lequel la rouille se montra. Sa couleur était bleuâtre, et il avait la propriété de durcir par la trempe. En observant ce caractère dans cette espèce d'acier, nous y soupçonnâmes la présence du carbone; mais, malgré les plus grands soins, il ne nous fut pas possible d'en découvrir. » Boussingault (*Ann. de Chim. et Phys.*, 5e série, t. XV, p. 99; 1878) a répété, avec de l'iridium seulement, l'expérience de Stodart et Faraday ; il n'a pas constaté que le produit obtenu eût acquis la propriété de durcir par la trempe, et il paraît croire qu'il en est de même avec l'osmium.

L'osmium s'unit à l'acier en toutes proportions (Stodart et Faraday, *loc. cit.*, p. 64); l'alliage obtenu est plus facilement attaquable par les acides que l'acier seul. Cette attaque laisse un résidu contenant de l'osmium, ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas là une véritable combinaison, mais une simple dissolution (*loc. cit.*, p. 67).

### OSMIUM ET CUIVRE

L'osmium très divisé, obtenu par calcination de son amalgame, s'unit au cuivre sous l'action de la chaleur, en donnant un alliage très malléable, qui se dissout facilement dans l'eau régale, en donnant du peroxyde d'osmium qui distille (Tennant, *Phil. Trans.*, t. XCIV, p. 411; 1804).

### OSMIUM ET MERCURE

On obtient un amalgame d'osmium en agitant du mercure avec une solution de peroxyde d'osmium, et débarrassant le produit obtenu, par compression, de l'excès de mercure qu'il contient. L'amalgame blanc ainsi obtenu fournit par calcination de l'osmium très divisé (Tennant, *loc. cit.*). Ces réactions ont été employées par Tennant, puis par Berzelius (Voir p. 7), pour extraire l'osmium de son peroxyde. L'amalgame d'osmium mouille parfaitement le verre (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Ann. des Mines*, 5e série, t. XVI, p. 23; 1859).

### OSMIUM ET OR

L'osmium très divisé s'unit à l'or, comme au cuivre, en donnant un alliage très malléable, soluble dans l'eau régale en donnant du peroxyde d'osmium (Tennant, *loc. cit.*).

### OSMIUM ET IRIDIUM

Comme nous l'avons vu en étudiant l'état naturel de l'osmium, ce métal se trouve dans la nature à l'état d'alliages avec l'iridium, les osmiures d'iridium. Nous avons décrit plus haut (Voir p. 2), d'après H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, l'aspect assez variable de ces osmiures. Ces alliages contiennent, suivant leur provenance ou suivant l'échantillon analysé, des quantités très variables d'osmium (Voir le tableau de la p. 4). Néanmoins leur forme cristalline reste toujours la même, quelle que soit leur composition : Rose (*Lieb. Ann.*, t. LXXVI, p. 245 ; 1850) les envisage comme des rhomboèdres de 84°52′ ; le rapport des axes est de

$$1,4105.$$

On peut donc les considérer comme des mélanges isomorphes des deux métaux, auxquels peuvent d'ailleurs se substituer partiellement le ruthénium et le rhodium. H. Sainte-Claire Deville et H. Debray (*Ann. des Mines*, 5e série, t. XVI, p. 109 ; 1859), qui ont fait de nombreuses analyses d'osmiures, distinguent deux variétés principales : l'une dont la composition peut être représentée approximativement par la formule

$$OsIr,$$

ou plus généralement

$$(OsRu)(IrRh) ;$$

l'autre, beaucoup plus pauvre en osmium, que l'on peut représenter par la formule :

$$OsIr^3,$$

ou plus généralement

$$Os(IrRh)^3.$$

Berzelius (*Pogg. Ann.*, t. XXXII, p. 232 ; 1834) a analysé d'autre part des osmiures de Russie beaucoup plus riches en osmium (75 à 80 p. 100) ; il cite, comme représentant les résultats d'analyses de divers échantillons, les formules

$$OsIr,$$
$$Os^3Ir,$$
$$Os^4Ir.$$

Enfin Genth (*Ann. des Mines*, 5e série, t. IV, p. 130; 1853) a trouvé dans les mines d'or du Sacramento des lames hexagonales d'un osmiure très riche en osmium, auquel il a donné le nom de sifserskite et qui correspondrait aussi à la formule

$$Os^4Ir.$$

On voit par ces formules variées que l'osmiure d'iridium, bien loin de se présenter comme un composé défini, se comporte comme un alliage isomorphe des deux métaux. Cette conclusion est d'ailleurs justifiée par le résultat des recherches de H. Debray (*Comptes Rendus*, t. XCV, p. 878; 1882) sur la reproduction synthétique de cet alliage. Cet auteur a chauffé, en présence d'un grand excès de pyrite, des mélanges de 1 partie d'osmium amorphe avec 1, 2 et 3 parties d'iridium amorphe. Dans les trois cas il a obtenu, après le traitement successif du culot par l'acide chlorhydrique et par l'acide azotique, un résidu cristallin, homogène, composé d'octaèdres réguliers avec des lames hexagonales, qui rappellent certaines variétés d'osmiures naturels.

Ces poudres cristallines n'ont pas la composition du mélange ayant servi à les préparer : la proportion d'iridium et d'osmium qu'elles contiennent ne dépend pas de la quantité relative des métaux employés, mais elle varie surtout avec la température à laquelle on a opéré.

L'osmium et l'iridium peuvent ainsi cristalliser ensemble en toutes proportions, sans que la forme de leur combinaison en soit altérée. Ils sont donc isomorphes.

# COMBINAISONS DE L'OSMIUM AVEC LE FLUOR

L'action du fluor sur l'osmium n'a point été étudiée. D'autre part, les réactions indirectes qui ont permis à Moraht et Wischin de préparer des combinaisons chlorées, bromées et iodées de ce métal (Voir plus loin, pp. 34, 46 et 48) ne leur ont point fourni, dans le cas du fluor, de combinaison simple de ce métalloïde avec l'osmium. Tout au plus ces auteurs ont-ils pu obtenir un produit mal défini qui leur a paru être un oxyfluorure d'osmium (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. III, p. 177 ; 1893).

## OXYFLUORURE OSMIQUE

L'acide osmique $OsO^4H^2$ (Voir p. 61), longtemps chauffé dans une cornue de platine munie d'un réfrigérant ascendant de même métal, avec une solution alcoolique d'acide fluorhydrique, ne se dissout point dans ce réactif et ne paraît point subir d'altération à son contact ; tout au moins retrouve-t-on dans l'appareil, après l'expérience, une poudre noire qui paraît identique à l'acide osmique employé. Mais un essai qualitatif montre que cette poudre noire, après lavage et dessiccation, contient du fluor. Sa réduction dans l'hydrogène fournit de l'eau et de l'acide fluorhydrique ; c'est donc un oxyfluorure d'osmium. Le dosage de l'oxygène et du fluor n'a pu être fait avec certitude, à cause de l'attaque des appareils absorbants destinés à recueillir l'eau et l'acide fluorhydrique résultant de cette réduction. Le dosage de l'osmium a pu seul être fait ; il a fourni 46,36 p. 100 de métal.

# COMBINAISONS DE L'OSMIUM AVEC LE CHLORE

L'action du chlore sur l'osmium, sous l'action de la chaleur (Voir p. 15), fournit comme produits principaux deux chlorures, d'ailleurs assez mal définis :

Un bichlorure ou chlorure osmieux........... $OsCl^2$,
Un tétrachlorure ou chlorure osmique......... $OsCl^4$.

D'autre part, des réactions indirectes fournissent, sinon avec certitude à l'état anhydre, du moins à l'état hydraté :

Un trichlorure................ $OsCl^3$.

En outre, le tétrachlorure et le trichlorure paraissent former une combinaison moléculaire :

Un chlorure intermédiaire...... $Os^2Cl^7$.

Enfin il y aurait lieu d'ajouter à cette liste deux corps qui n'ont été qu'entrevus, et dont l'existence est très douteuse :

Un perchlorure.......... $OsCl^8$,
Et un oxychlorure de composition inconnue.

Tous ces corps sont mal définis : ce ne sont pas des sels au sens propre du mot. Le trichlorure hydraté $OsCl^3,3H^2O$, et le chlorure intermédiaire hydraté $Os^2Cl^7,7H^2O$ se présentent seuls comme nettement cristallisés.

En revanche, deux de ces corps, le trichlorure et le tétrachlorure, donnent avec divers chlorures métalliques des chlorosels bien définis et bien cristallisés. Le trichlorure paraît donner lieu à deux séries différentes de chloroosmites :

Chloroosmites trimétalliques......... $OsCl^3,3MCl$,
Chloroosmites bimétalliques......... $OsCl^3,2MCl$,

M représentant un atome d'un métal monovalent. Le tétrachlorure donne lieu à une série importante de chlorosels, isomorphes des chloroplatinates, chloropalladates et chloroiridates :

Les chloroosmiates........... $OsCl^6M^2$.

## BICHLORURE D'OSMIUM

### OU CHLORURE OSMIEUX

$OsCl^2$

Berzelius (*Ann. de Chim. et Phys.*, t. XL, p. 261 ; 1829, et *Traité de Chimie*, trad. Hœfer et Esslinger, 2e éd. française, t. IV, p. 350 ; 1847) a décrit, sous le nom de chlorure osmieux, une matière obtenue par l'action du chlore sur l'osmium chauffé dans un tube de verre : au voisinage immédiat du métal, il se dépose un sublimé vert foncé, cristallisé en aiguilles qui se croisent dans l'intérieur du tube. Ce sublimé est soluble dans une très petite quantité d'eau et attire fortement l'humidité de l'air. Sa dissolution est colorée en vert; un excès d'eau la détruit, avec décoloration, dépôt d'osmium métallique, et mise en liberté d'acide chlorhydrique et de peroxyde d'osmium. Les chlorures alcalins empêchent cette décomposition.

D'après Claus (*Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 150 ; 1863), la couleur verte du produit ainsi obtenu et de sa solution est due à un mélange de chlorure osmieux et de chlorure osmique. Le courant de chlore employé par Berzelius étant probablement mal desséché, ces deux chlorures prenaient les couleurs bleue et jaune de leurs solutions, d'où la couleur verte du mélange. Le chlorure osmieux, exempt d'eau et de chlorure osmique, ne se produit que si l'on chauffe de l'osmium dans un courant de chlore parfaitement sec ; il forme alors, au voisinage immédiat du métal, un sublimé bleu-noir, soluble dans l'eau qu'il colore en bleu indigo. Bien qu'il ait obtenu une trop faible quantité de ce produit pour pouvoir le soumettre à l'analyse, Claus le considère comme le chlorure osmieux $OsCl^2$, et base cette opinion sur diverses réactions dans lesquelles ce corps paraît prendre naissance. On obtient en effet une solution bleu indigo toute semblable, lorsqu'on dissout dans de l'acide chlorhydrique de l'hydrate d'oxyde osmieux $Os(OH)^2$ fraîchement précipité et bien lavé à l'abri du contact de l'air. On obtient encore des liqueurs d'aspect et de propriétés tout à fait semblables, en faisant agir des corps réducteurs sur les dissolutions du trichlorure et du tétrachlorure d'osmium : le tannin, le ferrocyanure de potassium, et, à la longue, l'alcool, donnent lieu à une telle réduction (Claus, *loc. cit*, p. 153).

Les solutions bleu indigo obtenues de la sorte, ou préparées au moyen du chlorure osmieux sublimé, s'altèrent très rapidement à l'air ; elles s'oxydent en passant au vert, puis au pourpre (elles contiennent alors du trichlorure), puis

au jaune (tétrachlorure). Enfin elles se décolorent avec formation de peroxyde d'osmium, d'acide chlorhydrique et d'une poudre noire qui est un mélange de divers oxydes de l'osmium.

Cette décomposition est d'autant plus rapide que la solution est plus étendue. Elle est retardée au contraire par la présence de chlorures alcalins, probablement par suite de la formation de sels doubles plus stables (Claus, *loc. cit.*, p. 151).

## TRICHLORURE D'OSMIUM

$OsCl^3$

Le trichlorure d'osmium n'est pas connu à l'état anhydre. Berzelius (*Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 269; 1829), en réduisant, par le mercure en liqueur chlorhydrique, une solution ammoniacale de peroxyde d'osmium, a obtenu une solution d'un brun tirant sur le pourpre, que l'on peut considérer comme contenant ce trichlorure associé à du chlorure d'ammonium (Voir plus loin, Chloroosmite d'ammonium, p. 33). Claus (*Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 157; 1863) a obtenu une solution rouge analogue, soit en abandonnant à l'action oxydante de l'air une solution bleue de chlorure osmieux, soit en réduisant par l'hydrogène sulfuré une solution de peroxyde d'osmium dans l'acide chlorhydrique. Cette solution donnant, au contact du chlorure d'ammonium, le chloroosmite d'ammonium dont il sera question plus loin, Claus en conclut qu'elle contient le trichlorure $OsCl^3$. Mais il n'a pu réussir à isoler ce trichlorure, dont l'existence à l'état anhydre reste ainsi douteuse.

## TRICHLORURE D'OSMIUM HYDRATÉ

$OsCl^3, 3H^2O$

Un composé cristallin, dont la composition correspondrait à celle d'un hydrate de ce trichlorure, a été obtenu et analysé par Moraht et Wischin (*Zeit. anorg. Chem.*, t. III, p. 169; 1893). Mais l'aspect et la couleur de ce composé concordent peu avec les données citées plus haut relativement à la couleur des solutions obtenues par Berzelius et par Claus.

Une solution alcoolique du chlorure intermédiaire $Os^2Cl^7,7H^2O$ (Voir plus bas, p. 34), additionnée d'une quantité de chlorure de potassium correspondant à la moitié de l'osmium qu'elle renferme, fournit un précipité cristallin rouge de chloroosmiate $OsCl^6K^2$. Après filtration, la liqueur alcoolique restant, évaporée à sec dans le vide, abandonne une masse cristalline vert foncé, qui correspond à peu près à la formule $OsCl^3,3H^2O$.

| | CALCULÉ | | MORAHT ET WISCHIN |
|---|---|---|---|
| Os. | 191,0 | 54,37 | 55,30 |
| 3Cl | 106,3 | 30,26 | 30,78 |
| $3H^2O$ | 54,0 | 15,37 | 14,00 |
| $OsCl^3,3H^2O$ | 351,3 | 100,00 | 100,08 |

## CHLORURES DOUBLES DÉRIVÉS DU TRICHLORURE D'OSMIUM

### OU CHLOROOSMITES

Les combinaisons du trichlorure d'osmium avec les chlorures alcalins sont plus stables et par suite mieux connues que ce trichlorure lui-même. Elles ont été étudiées par Claus (*Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 157; 1863). Avant lui, Berzelius (*Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 269; et t. XLII, p. 193; 1829. Voir aussi *Traité de Chimie*, trad. Hœfer et Esslinger, 2e éd. française, t. IV, p. 351; 1847) avait décrit sous le même nom des corps bruns, mal cristallisés, obtenus dans diverses circonstances; par exemple, il avait décrit comme un chloroosmite d'ammonium une masse saline brune, presque noire, soluble dans l'eau et l'alcool, qu'il obtenait en dissolvant dans l'acide chlorhydrique un certain sesquioxyde d'osmium ammoniacal, et évaporant à sec. Claus (*loc. cit.*, p. 156) a montré que ce soi-disant sesquioxyde ammoniacal est en réalité le chlorure d'une base ammoniacale de l'osmium correspondant au bioxyde $OsO^2$ (Voir p. 112), de sorte que le corps brun de Berzelius, que ce savant n'avait du reste point analysé, ne saurait être considéré comme un chloroosmite.

## CHLOROOSMITE DE POTASSIUM

$OsCl^3,3KCl,3H^2O$

**Préparation.** — 1° Lorsque, dans la préparation du chloroosmiate de potassium $OsCl^6K^2$ par l'action du chlore sur un mélange intime d'osmium et de chlorure de potassium, on élève trop la température, une partie du mélange passe à l'état de chloroosmite de potassium. En effet, après redissolution de la masse dans l'eau bouillante et cristallisation du chloroosmiate par refroidissement, il reste une eau mère encore colorée en rouge, et par suite contenant encore de l'osmium. Par concentration, elle dépose d'abord du chlorure de potassium, puis de beaux cristaux rouges, que l'on en sépare par triage à la pince (Jacoby, cité par Claus, *loc. cit.*, p. 158).

2° A une solution aqueuse concentrée de peroxyde d'osmium, on ajoute une quantité notable de potasse caustique, puis de l'ammoniaque; la liqueur passe dans ces conditions du brun rouge au jaune et contient alors de l'osmiamate de potassium. Avant que ce sel ne commence à se déposer, on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à saturation, et l'on évapore rapidemeut à sec. La masse saline obtenue contient, au fond, une couche rouge de chloroosmite de potassium; au dessus, l'excès de chlorures de potassium et d'ammonium, qu'on enlève par des lavages à l'eau glacée (Jacoby, cité par Claus, *loc. cit.*, p. 159).

**Propriétés.** — Le sel ainsi obtenu contient 3 molécules d'eau de cristallisation. Il en perd la moitié par efflorescence dans l'air sec, le reste entre 150° et 180°. Il forme des cristaux d'un beau rouge foncé, donnant par efflorescence une poudre rouge clair. Il est très soluble dans l'eau, et sa solution est d'une couleur rouge cerise intense. Il est aussi très soluble dans l'alcool; mais il est insoluble dans l'éther.

Ses solutions dans l'eau sont peu stables; elles brunissent lentement à froid, rapidement à chaud, en donnant un dépôt noir d'oxychlorure, pendant que de l'acide chlorhydrique devient libre dans la liqueur. Elles ont un goût très astringent, rappelant celui du tannin, avec un arrière-goût sucré.

Elles donnent avec les alcalis un précipité brun rouge d'hydrate de sesquioxyde, partiellement soluble dans un excès d'alcali, se reprécipitant de nouveau à l'ébullition avec une couleur plus foncée. L'ammoniaque donne aussi un précipité d'hydrate; mais ce précipité retient de l'ammoniaque et se redissout dans un excès de réactif, probablement par suite de la formation d'une base ammoniométallique. Les carbonates alcalins agissent comme les alcalis. L'azotate d'argent précipite tout l'osmium sous forme d'uu dépôt brun grisâtre, soluble dans l'ammoniaque sans changement de couleur. Le tannin, à chaud, fait passer la solution du rouge au bleu ; elle contieut alors du chlorure osmieux. L'alcool, à chaud, en présence d'acide chlorhydrique, colore au bout d'un certain temps la liqueur en bleu violacé ; ici encore il semble y avoir réduction et transformation en chlorure osmieux. L'hydrogène sulfuré donne un précipité brun noir de sulfure, vraisemblablement de sesquisulfure $Os^2S^3$. Le sulfure d'ammonium donne le même précipité, qui est insoluble dans un excès de réactif (Clans et Jacoby, *loc. cit.*).

| | CALCULÉ | | CLAUS ET JACOBY | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I | II |
| Os. | 191,0 | 33,22 | 33,55 | 34,60 |
| 3Cl. | 106,3 | 18,49 | 18,28 | 17,60 |
| 3KCl. | 223,7 | 38,90 | 38,27 | 37,80 |
| $3H^2O$. | 54.0 | 9,39 | 9,14 | 9,20 |
| $OsCl^3.3KCl,3H^2O$. | 575,0 | 100,00 | 99,24 | 99,20 |

I. Sel préparé par la première méthode.
II. Sel préparé par l'osmiamate de potassium.

## CHLOROOSMITE D'AMMONIUM

$OsCl^3.2AzH^4Cl,3/2H^2O$

Le chloroosmite d'ammonium a été obtenu par Claus (*loc. cit.*, p. 161) en ajoutant du chlorure d'ammonium à la solution rouge de trichlorure préparée par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution chlorhydrique de peroxyde. Par évaporation du mélange, on obtient des cristaux rouges, présentant des propriétés semblables à celles du sel de potassium décrit plus haut, bien qu'il appartienne à une série différente; il contient en effet, par atome d'osmium, 2 molécules de chlorure alcalin au lieu de 3. Cette existence de deux séries de chloroosmites correspond aux faits observés d'une façon beaucoup plus complète dans le cas du rhodium; le trichlorure de ce métal donne en effet deux séries de sels doubles (chlororhodites) :

| | CHLORORHODITES trimétalliques | CHLORORHODITES bimétalliques |
|---|---|---|
| Sels de potassium...... | $RhCl^3.3KCl,3/2H^2O$ | $RhCl^3.2KCl$ |
| Sels d'ammonium...... | $RhCl^3.3AzH^4Cl,3/2H^2O$ | $RhCl^3.2AzH^4Cl,H^2O$ |
| Sel de sodium......... | $RhCl^3.3NaCl,9H^2O$ | » |

Le chloroosmite de potassium appartiendrait ainsi à la série des sels trimétalliques, celui d'ammonium à la série des sels bimétalliques.

| | CALCULÉ | | CLAUS |
|---|---|---|---|
| Os........................ | 191,0 | 44,26 | 45,00 |
| 5Cl. ...................... | 177,3 | 41,09 | 40,20 |
| $2AzH^4$..................... | 36,2 | 8,39 | » |
| $3/2H^2O$..................... | 27,0 | 6,26 | 6,80 |
| $OsCl^3.2AzH^4Cl,3/2H^2O$....... | 431,5 | 100,00 | » |

Le même chloroosmite d'ammonium paraît avoir été obtenu par Berzelius (*Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 269; 1829, et *Traité de Chimie*, trad. Hœfer et Esslinger, 2e éd. française, t. IV, p. 353; 1847), qui ne l'a point analysé, et, se basant sur des analogies d'ailleurs inexactes, le considère comme un sel double dérivé d'un hexachlorure $OsCl^6$. Il l'obtient en traitant le peroxyde d'osmium par de l'ammoniaque, puis, après une longue digestion à l'abri de la chaleur et de la lumière, en ajoutant un excès d'acide chlorhydrique, et enfin du mercure. Après quelques jours, la liqueur perd l'odeur du peroxyde : on décante et l'on évapore à sec. Il reste un sel dendritique, brun, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa dissolution aqueuse est rose quand elle est très éten-

due; moyennement concentrée, elle est d'un brun pourpre si intense qu'elle en paraît opaque. Sa dissolution alcoolique possède la couleur des solutions de permanganate de potassium, et l'alcool peut en être éliminé par distillatiou sans que le sel soit décomposé. Soumis à l'action de la chaleur, le sel perd du chlore et du chlorure d'ammonium et laisse de l'osmium métallique.

## CHLORURE INTERMÉDIAIRE

$Os^2Cl^7,7H^2O$

Ce corps, que nous verrons plus loin devoir être considéré comme une combinaison moléculaire de trichlorure et de tétrachlorure d'osmium, a été obtenu et décrit par Moraht et Wischin (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. III, p. 167; 1893).

Pour le préparer, on chauffe pendant 48 heures au bain-marie, dans un appareil à reflux, de l'acide osmique $OsO^4H^2$ (Voir p. 61) avec de l'acide chlorhydrique moyennement concentré; on ajoute au mélange au peu d'alcool, pour éviter la formation de peroxyde d'osmium. L'acide osmique se dissout avec dégagement de chlore, ce qui démontre qu'il est partiellement réduit; et, si la digestion a été suffisamment prolongée, il se dissout complètement. La liqueur vert olive foncé ainsi obtenue ne peut être concentrée par évaporation au bain-marie, car elle fournit, dans ces conditions, un précipité noir dénotant une décomposition partielle. Mais, si on l'évapore à froid dans le vide, en présence d'acide sulfurique et de potasse fondue, on obtient, après un assez long délai, l'élimination complète de l'excès d'eau et d'acide chlorhydrique qu'elle contient, et le dépôt de cristaux très nets, paraissant formés de pyramides hexagonales.

Ces cristaux, à l'état parfaitement sec, sont d'un rouge de minium; au contact de l'air humide, ils deviennent vert olive foncé. Ils se dissolvent facilement dans l'eau et l'alcool, en donnant des solutions vert foncé d'où l'on peut les faire recristalliser sans altération.

L'analyse conduit à attribuer à ces cristaux la formule $Os^2Cl^7,7H^2O$.

| | CALCULÉ | | MORAHT ET WISCHIN (Moy.) |
|---|---|---|---|
| 2Os | 382,0 | 50,51 | 50,47 |
| 7Cl | 248,2 | 32,82 | 32,63 |
| $7H^2O$ | 126,1 | 16,67 | 16,92 |
| $Os^2Cl^7,7H^2O$ | 756,3 | 100,00 | 100,02 |

Ce serait ainsi un chlorure de composition intermédiaire entre le trichlorure $OsCl^3$ et le tétrachlorure (chlorure osmique) $OsCl^4$. Il y a lieu de le considérer comme une combinaison moléculaire de ces deux corps. En effet, sa solution

alcoolique, traitée par la quantité équivalente de chlorure de potassium (2 molécules de ce sel pour 1 molécule du chlorure intermédiaire), donne un précipité cristallin formé de cristaux cubiques rouges ; c'est le chloroosmiate $OsCl^6K^2$ dont il sera question plus bas (Voir p. 36), c'est-à-dire un dérivé du chlorure osmique. D'autre part, la liqueur filtrée après précipitation de ce chloroosmiate, évaporée à sec dans le vide, abandonne, sous forme d'une masse cristalline vert foncé, le trichlorure hydraté $OsCl^3,3H^2O$ qui a été décrit plus haut (Voir p. 30).

## TÉTRACHLORURE D'OSMIUM

### OU CHLORURE OSMIQUE

$OsCl^4$

Le chlorure osmique $OsCl^4$, à l'état anhydre, est ce sublimé rouge foncé qui se forme en même temps que le chlorure osmieux, mais qui va se déposer à plus grande distance du métal, quand on chauffe fortement l'osmium dans un courant de chlore (Berzelius, *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 261 ; 1829, et Claus, *Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, pp. 149 et 162 ; 1863). Il est facilement soluble dans l'eau et l'alcool ; les solutions obtenues, de couleur jaune d'or, sont peu stables. Leur décomposition, qui est d'autant plus rapide qu'elles sont plus étendues, fournit un précipité d'un oxyde noir, avec production de peroxyde d'osmium et d'acide chlorhydrique. Elle est retardée par la présence d'acide chlorhydrique libre, et surtout de chlorures des métaux légers, avec lesquels le chlorure osmique forme des sels doubles relativement stables, décomposables seulement (en donnant les mêmes produits que plus haut) par l'ébullition de leur solution aqueuse étendue.

Le chlorure osmique, à l'état anhydre, ne paraît pas cristallisé (Berzelius). Mais, si on le prépare au moyen d'un courant de chlore mal desséché, ou si on l'expose à l'air humide, il se transforme en une matière cristalline jaune, transparente, formant des aiguilles groupées en étoiles, fusibles à la chaleur de la main. Ces cristaux n'ont point été analysés ; ils constituent vraisemblablement un hydrate du chlorure osmique, ou peut-être un chlorhydrate de chlorure hydraté, un acide chloroosmique $OsCl^6H^2,nH^2O$, analogue à l'acide chloroplatinique $PtCl^6H^2,6H^2O$, et duquel dériveraient les sels complexes dont il va être question (Jörgensen).

Le chlorure osmique anhydre n'a point été analysé non plus ; sa composition se déduit de celle des chloroosmiates.

La solution aqueuse du chlorure osmique n'est pas conductrice de l'électricité (Hampe, *Chem. Zeitung*, t. XII, p. 171 ; 1888).

## CHLORURES DOUBLES DÉRIVÉS DU TÉTRACHLORURE D'OSMIUM

### OU CHLOROOSMIATES

On connaît des combinaisons du tétrachlorure d'osmium avec les chlorures de potassium, ammonium, sodium et argent. Le premier de ces sels a été obtenu pour la première fois par Berzelius (*Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, pp. 260 et 264; 1829, et *Traité de Chimie*, trad. Hœfer et Esslinger, 2e éd. française, t. IV, p. 352; 1847), les autres par Claus (*Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, pp. 162 à 167; 1863). Ces chloroosmiates, analogues par leur constitution et leurs propriétés aux chloroplatinates, chloropalladates et chloroiridates correspondants, sont les sels les plus nettement définis et les mieux connus de l'osmium. C'est par l'analyse de deux d'entre eux, ceux de potassium et d'ammonium, que l'on a déterminé le poids atomique de ce métal (Berzelius, *loc. cit.*, p. 260; Seubert, *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, t. XXI, p. 1839; 1888; et *Lieb. Ann.*, t. CCLXI, p. 257; 1891).

### CHLOROOSMIATE DE POTASSIUM

$OsCl^6K^2$

**Préparation.** — 1° On mélange de l'osmium finement divisé avec un poids égal de chlorure de potassium pulvérisé, et l'on chauffe le tout au rouge sombre dans un courant de chlore. Le chlore est absorbé lentement, sans que la masse entre en fusion, et il se forme un sel double, qui est noir tant qu'il est chaud, et qui, après refroidissement, est d'un rouge semblable à celui du minium. Il se dissout très lentement dans l'eau chargée de sels, de sorte qu'on peut le débarrasser facilement de l'excès de chlorure de potassium par des lavages à l'eau froide (Berzelius).

La température à laquelle on produit cette attaque ne doit pas dépasser le rouge sombre, sinon il se produirait un peu de chloroosmite de potassium $OsCl^3.3KCl,3H^2O$, par suite d'une réduction partielle du chloroosmiate par la chaleur (Jacoby, cité par Claus, *loc. cit.*, p. 158). Le courant de chlore doit être parfaitement desséché, et de plus il y a avantage à chauffer dans un courant d'hydrogène le mélange d'osmium et de chlorure alcalin, immédiatement avant l'attaque par le chlore.

Dans ces conditions, en effet, cette attaque transforme à peu près intégralement l'osmium en chloroosmiate; une très faible quantité seulement de ce métal se retrouve à l'état de sublimé de chlorures sur les parois du tube où l'on opère. Ce sublimé est au contraire notable et contient, avec un mélange

verdâtre de chlorures d'osmium, quelques cristaux incolores de peroxyde, dans le cas où l'on néglige cette précaution et où l'on emploie un métal ayant longtemps séjourné à l'air (Seubert, *Lieb. Ann.*, t. CCLXI, p. 258; 1891).

2° On ajoute du chlorure de potassium et de l'alcool à une solution chlorhydrique de peroxyde d'osmium, et l'on évapore à sec; il se dégage de l'aldéhyde, et le résidu de l'évaporation est le chloroosmiate mélangé d'un excès de chlorure de potassium (Claus, *loc. cit.*, p. 163).

3° Le chlorure intermédiaire $Os^2Cl^7.7H^2O$ de Moraht et Wischin, traité, en liqueur alcoolique, par le chlorure de potassium, donne un précipité de chloroosmiate (Voir p. 35).

4° Enfin le chloroosmiate de potassium, peu soluble dans l'eau froide, peut être obtenu par double décomposition entre le chlorure de potassium et le chloroosmiate de sodium $OsCl^6Na^2,2H^2O$. Ce dernier sel, dont les modes de préparation sont indiqués plus loin (Voir p. 42), est en effet très soluble (Claus, *loc. cit.*, p. 163; — Seubert, *loc. cit.*, p. 258). La double décomposition peut être effectuée en solution aqueuse; on obtient un rendement meilleur en même temps qu'un produit plus pur, si l'on opère en solution alcoolique étendue (Seubert, *loc. cit.*, p. 260). Par exemple, $10^{gr},5$ d'osmium et 12 grammes de chlorure de sodium ont été chauffés au rouge dans un courant de chlore sec. Le chloroosmiate de sodium ainsi obtenu a été dissous dans l'eau, et la solution, étendue à 100 centimètres cubes, a été additionnée de 100 centimètres cubes d'alcool à 50 p. 100. On a ajouté ensuite une solution de 12 grammes de chlorure de potassium dans 150 centimètres cubes d'alcool à 50 p. 100. Il s'est fait immédiatement un précipité pulvérulent cristallin, rouge carmin foncé, que l'on a recueilli sur un filtre et lavé avec de l'alcool à 50 p. 100. Le chloroosmiate parfaitement pur obtenu de la sorte pesait 21 grammes; le poids théorique correspondant au poids de métal employé était de $26^{gr},5$ (Seubert, *loc. cit.*, p. 261).

La purification du chloroosmiate obtenu par ces diverses méthodes peut être achevée par dissolution dans l'eau bouillante et recristallisation. Mais il faut observer que les solutions de chloroosmiate, surtout si elles sont étendues et chaudes, se décomposent à la longue.

D'abord jaune citron, elles passent au vert, puis se troublent en prenant une réaction acide et en émettant l'odeur du peroxyde d'osmium. Ce trouble, qui se produit lentement à froid, rapidement à l'ébullition, résulte de la formation d'une poudre noire qui reste en suspension dans le liquide; celui-ci est maintenant coloré en rouge, ce qui dénote la présence de trichlorure d'osmium ou de ses dérivés. Enfin, si l'on continue à faire bouillir la liqueur, la décomposition s'achève et le liquide se décolore; tout le chloroosmiate a été dédoublé en peroxyde d'osmium, acide chlorhydrique, et en la poudre noire dont il vient d'être parlé (Claus, *loc. cit.*, p. 163). Claus considère cette poudre noire comme un oxychlorure d'osmium (Voir p. 45); Seubert, qui a observé les mêmes faits, la regarde comme de l'osmium métallique. Quoi qu'il en soit, il résulte de ces observations qu'il faut éviter, dans la recristallisation du chloroosmiate de potassium, de chauffer longtemps sa solution; dans des recherches précises, il sera prudent de n'employer que les cristaux de chloroosmiate obtenus du pre-

mier coup, par refroidissement d'une solution rapidement faite et rapidement filtrée (Seubert, *loc. cit.*, p. 260).

**Propriétés.** — Le chloroosmiate de potassium forme des octaèdres réguliers brillants, de couleur rouge foncé, parfaitement isomorphes des sels correspondants du platine, du palladium et de l'iridium (1). A l'état très divisé, tel par exemple qu'on l'obtient par précipitation de sa solution aqueuse au moyen d'un excès d'alcool, il forme une poudre cristalline rouge carmin foncé.

Il est soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans la plupart des solutions salines, et notamment dans les solutions de chlorure de potassium. Il est insoluble dans l'alcool.

Sa solution dans l'eau froide est jaune citron ; sa solution bouillante et saturée est d'un jaune foncé, tirant sur le vert, mais nullement sur le rouge (Berzelius, *Traité de Chimie*, trad. Hœfer et Esslinger, 2e éd. française, t. IV, p. 352 ; 1847). Cette solution s'altère très lentement à froid, plus rapidement à l'ébullition, en donnant les produits qui ont été indiqués plus haut (Claus, Seubert). La lumière paraît l'altérer également ; du papier, imbibé de la solution aqueuse du chloroosmiate, et exposé au soleil, devient peu à peu bleu, par suite d'une réduction du sel, et cette couleur bleue résiste au lavage (Berzelius, *loc. cit.*, p. 353).

A l'état sec, le chloroosmiate de potassium supporte une légère chaleur rouge sans être décomposé; quand on élève la température jusqu'au point où la décomposition s'effectue, il se dégage du chlore, et l'on obtient de l'osmium métallique mélangé de chlorure de potassium; mais il ne se forme point de chlorure intermédiaire. Il ne s'en forme pas même quand on mêle le sel avec de l'osmium en poudre, avant de le calciner (Berzelius, *loc. cit.*, p. 353). Il faut remarquer que cette observation de Berzelius semble en désaccord avec celle de Jacoby (Voir p. 31) relative à la formation de chloroosmite dans la préparation du chloroosmiate à température élevée.

Les solutions de chloroosmiate de potassium, traitées par un excès de potasse, se troublent par suite du dépôt d'une partie du sel, moins soluble dans les solutions alcalines que dans l'eau pure. Si l'on chauffe, ce précipité se redissout, et la solution devient incolore ; ce n'est qu'au bout d'un moment qu'elle se trouble tout à coup et fournit un abondant précipité de bioxyde d'osmium hydraté $OsO^2,2H^2O$, sous la forme d'une poudre d'un noir bleuâtre. Il semble donc s'être formé d'abord une solution incolore de ce bioxyde dans l'excès d'alcali, combinaison peu stable qui serait détruite à l'ébullition (Claus, *loc. cit.*, p. 164).

L'ammoniaque donne lieu à une décomposition analogue; mais la précipitation du bioxyde a lieu sans décoloration préalable du mélange, ce qui indique que l'ammoniaque, base relativement faible, ne donne pas lieu à une combi-

(1) C'est ainsi que Herrmann (*Pogg. Ann.*, t. XXXVII, p. 407 ; 1836), par l'attaque d'un osmiure d'iridium par le chlore en présence de chlorure de potassium, a obtenu un chlorure triple d'osmium, d'iridium et de potassium, qu'il formule $OsCl^4,2IrCl^4,6KCl$, et qui doit manifestement être considéré comme un mélange isomorphe de chloroosmiate et de chloroiridate de potassium.

naison analogue à la précédente (Claus, *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, p. 28; Dorpat, 1854).

Si l'ammoniaque est ajoutée d'un seul coup en grand excès à la solution du chloroosmiate, le phénomène est tout différent; la liqueur, d'abord limpide, se trouble et donne un dépôt jaune clair (Voir p. 57), qui bruuit, surtout à chaud, au contact de l'excès d'ammoniaque, et fournit finalement un composé ammoniométallique, l'hydrate d'osmioammonium $OsO(AzH^3)^2(OH)^2$ (Claus, *Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 164; 1863).

Le borax, le phosphate de sodium (Claus, *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, p. 29; Dorpat 1854), le chromate neutre de potassium (Frenkel, *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. I, p. 238; 1892) sout d'abord sans action sur les solutions de chloroosmiate; au bout d'un certain temps, si l'on opère à froid, plus rapidement si l'on chauffe, on voit apparaître uu précipité brun noir de bioxyde hydraté.

L'azotate d'argent donne un précipité vert olive foncé, qui contient tout l'osmium du chloroosmiate; car le liquide filtré est iucolore. L'ammoniaque transforme ce précipité en une poudre rouge brique (Claus, *loc. cit.*, p. 166): c'est le chloroosmiate d'argent ammoniacal dont il sera question plus loin (Voir p. 43). D'après H. Rose, au contraire, l'azotate d'argent donnerait un précipité noir, devenant rouge par l'ammoniaque, redevenant noir par l'acide azotique (H. Rose, *Traité de Chimie analytique*, édition française originale, t. I, p. 218; 1859).

L'azotate mercureux donne un précipité, rouge brun clair d'après Claus, blanc jaunâtre d'après H. Rose, qui contient tout l'osmium du chloroosmiate employé.

L'iodure de potassium ue donne pas de précipité, mais colore la liqueur en rouge foncé; cette réaction, qui se produit de la même façon si l'on chauffe, est très caractéristique de l'osmium (Claus). D'après H. Rose, au contraire, il ne se produirait rien d'abord, puis le liquide se colorerait en bleu avec dépôt d'un précipité noir.

On voit que, pour ces trois réactions (action de l'azotate d'argent, de l'azotate mercureux, de l'iodure de potassium), Claus et H. Rose ont obtenu des résultats contradictoires. Ceci peut teuir au degré plus ou moius grand de pureté du chloroosmiate sur lequel ils opéraient; il n'est pas certaiu, en particulier, que les recherches de H. Rose aient porté sur de l'osmium parfaitement exempt d'autres métaux de la mine de platine.

L'acétate de plomb est saus action sur les solutions de chloroosmiate de potassium; réaction importante, car elle permet de différencier l'osmium du palladium, de l'iridium et du rhodium (Claus).

Le ferrocyanure de potassium, sans action à froid, donne à chaud une coloration verte (Claus, H. Rose), puis bleu foncé (Claus). Le ferricyanure agit de même; mais la coloration finale est vert foncé (Claus, H. Rose). Le cyanure de mercure ne donne rien à froid; à chaud, il donne une coloration verte, (Claus, H. Rose) puis un précipité noir (Claus). Le sulfocyanure de potassium colore en brun la solution du chloroosmiate (Claus).

Le sulfate ferreux décolore la solution du chloroosmiate, et, si l'on chauffe fortement, la réduit à l'état métallique (Claus). Mais cette réd[illegible]tion est difficile à obtenir; H. Rose ne l'a point observée.

L'acide oxalique est sans action (H. Rose). Les formiates alcalins sont sans action à froid, mais donnent à l'ébullition un dépôt d'osmium métallique (Claus, H. Rose). Le tannin n'agit pas à froid; à l'ébullition, il donne lieu à une réduction partielle avec coloration bleue ; cette réaction permet de différencier l'osmium de tous les autres métaux du platine, à l'exception du ruthénium (Claus).

Le chlorure stanneux donne un précipité brun (H. Rose). L'azotite de potassium est sans action, même à l'ébullition (Gibbs, *Amer. Journ. of Sc.*, 2e série, t. XXXIV, p. 344; 1862). Il en est de même de l'acide sulfureux (Berzelius); d'après Claus, au contraire, il donnerait lieu à une décomposition partielle, avec coloration verte et dépôt d'un peu d'hydrate de bioxyde; la majeure partie du chloroosmiate recristallise d'ailleurs sans altération par refroidissement de la liqueur filtrée (Claus, *Bull. phys. math. de l'Acad. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 285; 1848).

L'hydrogène sulfuré donne, lentement à froid, rapidement à chaud, une coloration brune, puis un précipité de sulfure d'osmium noir. La précipitation est difficilement complète, une partie de l'osmium restant dans la liqueur à l'état de chloroosmiate non altéré; ce n'est qu'après plusieurs saturations par l'hydrogène sulfuré à l'ébullition que l'on peut compléter la précipitation. Il ne se produit pas, dans ces conditious, de produit intermédiaire, comme le trichlorure. Il n'en est pas de même si l'ou emploie l'hydrogène sulfuré à l'état de solution alcoolique; dans ce cas, on obtient, assez difficilement du reste, un peu de chloroosmite (Claus).

Le sulfure d'ammonium donne, sous l'action de la chaleur, un précipité brun légèrement soluble dans un excès de réactif (Claus, H. Rose).

L'acide azotique, sous l'action de la chaleur, oxyde le chloroosmiate et le transforme en peroxyde qui distille (Berzelius).

**Composition.** — Elle a été déterminée par des méthodes qui seront exposées plus loin (Voir p. 121, masse atomique de l'osmium).

| | CALCULÉ | | BERZELIUS | SEUBERT (Moy.) 1888 | SEUBERT (Moy.) 1891 |
|---|---|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 39,63 | » | 39,76 | 39,55 |
| 4Cl | 141,8 | 29,42 | 28,90 | 29,34 | » |
| 2KCl | 149,1 | 30,95 | 30,46 | 31,00 | 30,93 |
| $OsCl^6K^2$ | 481,9 | 100,00 | » | 100,10 | » |

## CHLOROOSMIATE D'AMMONIUM

$OsCl^6(AzH^4)^2$

**Préparation.** — Comme le chloroosmiate de potassium, le chloroosmiate d'ammonium est peu soluble dans l'eau froide, et surtout dans les solutions de chlorures alcalins. Aussi l'obtient-on, comme lui, par double décomposition entre le chlorure d'ammonium et le chloroosmiate de sodium. Cette double décomposition peut être effectuée soit en solution aqueuse concentrée (Claus, *Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 166; 1863), soit en solution dans l'alcool à 50 p. 100 (Seubert, *Lieb. Ann.*, t. CCLXI, p. 260; 1891). On opère, dans ce dernier cas, comme il a été indiqué plus haut pour la préparation du sel de potassium.

**Propriétés.** — Le chloroosmiate d'ammonium forme des octaèdres réguliers d'un rouge brun, tout à fait semblables à ceux du sel de potassium, avec lesquels ils sont isomorphes. A l'état très divisé, tel par exemple qu'on l'obtient par double décomposition en liqueur alcoolique, il forme une poudre cristalline rouge clair.

Sa solution se décompose, lentement à froid, rapidement à l'ébullition, comme celle du chloroosmiate de potassium, et même plus rapidement qu'elle, en donnant des produits semblables à ceux qui ont été indiqués plus haut (Voir p. 37).

Vis-à-vis des réactifs usuels, sa solution donne lieu à des réactions toutes semblables à celles qui ont été indiquées plus haut pour le chloroosmiate de potassium.

La chaleur détruit le chloroosmiate d'ammonium avec dégagement de chlore et de chlorure d'ammonium, en laissant un résidu d'osmium métallique sous forme d'éponge. Vu l'oxydabilité de ce métal, cette calcination devra être effectuée dans un creuset couvert, ou mieux dans un courant d'hydrogène. Elle a été employée sous cette dernière forme pour la détermination de la composition du sel, et par suite pour la mesure de la masse atomique de l'osmium (Seubert, *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, t. XXI, p. 1839, 1888, et *Lieb. Ann.*, t. CCLXI, p. 257; 1891).

| | CALCULÉ | | CLAUS | | SEUBERT (Moy.) |
|---|---|---|---|---|---|
| Os. | 191,0 | 43,42 | 44,80 | 44,30 | 43,46 |
| 6Cl. | 212,7 | 48,35 | 47,20 | 47,90 | 48,22 |
| $2AzH^4$. | 36,2 | 8,23 | » | » | » |
| $OsCl^6(AzH^4)^2$. | 439,9 | 100,00 | » | » | » |

## CHLOROOSMIATE DE CÉSIUM

Lorsqu'on ajoute du chlorure de césium en excès à une solution de peroxyde d'osmium dans l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité blanchâtre, formé d'octaèdres (réguliers ?), jaune verdâtre pâle, dont la longueur varie de 1 à 3 centièmes de millimètre. Cette réaction, très sensible, permet de déceler 1 dix-millième de milligramme d'osmium (Behrens, *Anal. qualit. microchim.*, p. 61 ; dans l'*Encyclopédie chimique*, t. IV ; 1893). Le corps ainsi obtenu est vraisemblablement le chloroosmiate de césium.

## CHLOROOSMIATE DE SODIUM

$OsCl^6Na^2,2H^2O$

**Préparation.** — 1° On fait un mélange intime d'osmium finement divisé et de chlorure de sodium pulvérisé, et l'on chauffe le tout au rouge sombre dans un courant de chlore bien sec. L'opération sera conduite comme le mode analogue de préparation du chloroosmiate de potassium ; elle exige les mêmes précautions. La masse noire ainsi obtenue devient rouge carmin foncé par refroidissement. Au contact de l'air humide, elle s'hydrate et prend une teinte rouge plus claire (Seubert, *Lieb. Ann.*, t. CCLXI, p. 258 ; 1891) ;

2° On peut, dans cette opération, remplacer l'osmium métallique par le sulfure ou l'oxysulfure obtenus par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution de peroxyde d'osmium (Claus, *Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 163 ; 1863).

**Propriétés.** — Le chloroosmiate de sodium cristallise en prismes rhombiques, de couleur orangée, dont la longueur peut atteindre plusieurs centimètres (Claus). Il est très soluble dans l'eau et l'alcool, qu'il colore en jaune rougeâtre foncé. Sa dissolution dans ces réactifs dégage beaucoup de chaleur. Ses solutions aqueuses s'altèrent, lentement à froid, rapidement à l'ébullition, comme celles des chloroosmiates de potassium et d'ammonium (Seubert, *loc. cit.*, p. 259).

D'après les analyses de Claus (*loc. cit.*, p. 167), ce sel contient 2 molécules d'eau de cristallisation. Seubert, au contraire (*loc. cit.*, p. 259), lui en attribue 6 molécules, mais sans citer aucune analyse à l'appui de cette assertion.

| | CALCULÉ | | CLAUS | |
|---|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 39,31 | 39,80 | 39,90 |
| 4Cl | 141,8 | 29,18 | 29,10 | 28,90 |
| 2NaCl | 117,0 | 24,08 | 24,00 | 23,80 |
| $2H^2O$ | 36,1 | 7,43 | 7,30 | 7,30 |
| $OsCl^6Na^2,2H^2O$ | 485,9 | 100,00 | 100,20 | 99,90 |

## CHLOROOSMIATE D'ARGENT

$OsCl^6Ag^2$

Une solution d'azotate d'argent, mélangée avec une solution de chloroosmiate de potassium, donne lieu à un précipité vert olive, qui contient tout l'osmium du sel employé, car le liquide filtré après cette précipitation est incolore. Ce précipité est le chloroosmiate d'argent $OsCl^6Ag^2$. Desséché sur du papier à filtres, il est anhydre et possède alors une couleur vert grisâtre. Il est insoluble dans l'eau, soluble au contraire dans l'ammoniaque étendue, en donnant du chloroosmiate d'argent ammoniacal (Claus, *loc. cit.*, p. 166).

| | CALCULÉ | | CLAUS | |
|---|---|---|---|---|
| Os.................... | 191,0 | 30,83 | 32,00 | 31,80 |
| 6Cl.................... | 212,7 | 34,33 | 33,86 | 34,20 |
| 2Ag.................... | 215,9 | 34,84 | 34,00 | 34,00 |
| $OsCl^6Ag^2$............. | 619,6 | 100,00 | 99,86 | 100,00 |

## CHLOROOSMIATE D'ARGENT AMMONIACAL

$OsCl^6Ag^2.2AzH^3$

Au contact de l'ammoniaque, le chloroosmiate d'argent se transforme en une poudre rouge, soluble dans un excès d'eau, qui la décompose lentement avec décoloration progressive, et laisse finalement un résidu de chlorure d'argent (Claus, *loc. cit.*, p. 166). La même poudre rouge s'obtient par l'action d'une solution d'azotate d'argent sur une solution ammoniacale de chloroosmiate de potassium, ou par l'action d'une solution ammoniacale de chlorure d'argent sur une solution aqueuse de chloroosmiate de potassium (Eichler, *Bull. de la Soc. des nat. de Moscou*, t. XXXII, n° 1, p. 159 ; 1859). C'est un chloroosmiate d'argent ammoniacal.

Cette poudre rouge est amorphe ; sa solution aqueuse est jaune. Au contact de l'acide azotique, elle se transforme en chloroosmiate d'argent insoluble, vert olive. L'acide chlorhydrique, sans action à froid, donne, à chaud, un dépôt de chlorure d'argent et une liqueur jaune verdâtre. La potasse, à froid, dissout partiellement la matière, sans dégagement de gaz ammoniac ; la liqueur obtenue est jaune. A chaud, il se dégage du gaz ammoniac, et il se fait un précipité noir. Le cyanure de potassium, à froid, dissout la matière, en donnant une solution jaune clair qui se décolore à chaud (Eichler).

| | CALCULÉ | | CLAUS | EICHLER |
|---|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 29,22 | 31,60 | 30,05 |
| 6Cl | 212,7 | 32,54 | 32,80 | 32,08 |
| 2Ag | 215,9 | 33,03 | 32,20 | 32,63 |
| $2AzH^3$ | 34,1 | 5,21 | 3,60 | 5,12 |
| $OsCl^6Ag^2.2AzH^3$ | 653,7 | 100,00 | 100,20 | 99,88 |

## CHLOROOSMIATES AMMONIACAUX DES MÉTAUX DIVALENTS

On n'a point obtenu, jusqu'à présent, de chloroosmiates dérivés des métaux divalents; mais des combinaisons qui paraissent analogues au chloroosmiate d'argent ammoniacal ont été observées par Eichler (*loc. cit.*) avec quelques-uns de ces métaux, notamment le zinc, le cadmium, le nickel, le cobalt, le cuivre. Ce sont des précipités généralement formés de rhomboèdres microscopiques, qui ont été fort peu étudiés et n'ont point été soumis à l'analyse.

**Chloroosmiate de zinc ammoniacal.** — Le sulfate de zinc ammoniacal donne avec le chloroosmiate de potassium un précipité jaune orangé, formé de petits rhomboèdres.

**Chloroosmiate de cadmium ammoniacal.** — De même, une solution ammoniacale de sulfate de cadmium donne avec le chloroosmiate de potassium un précipité jaune clair, formé de petits rhomboèdres.

**Chloroosmiate de nickel ammoniacal.** — Une solution ammoniacale de sulfate de nickel donne de même un précipité amorphe chocolat clair.

**Chloroosmiate de cobalt ammoniacal.** — Avec le cobalt, on a de même un précipité amorphe brun clair.

**Chloroosmiate de cuivre ammoniacal.** — Avec le sulfate de cuivre ammoniacal, on a de même un précipité vert jaunâtre formé de rhomboèdres microscopiques : ce précipité est soluble dans l'eau, insoluble dans l'ammoniaque. L'acide chlorhydrique le colore en rouge en donnant du chlorure de cuivre et du chloroosmiate d'ammonium ; si l'on chauffe, tout se dissout, et le chloroosmiate d'ammonium recristallise par refroidissement avec sa forme octaédrique caractéristique.

## PERCHLORURE D'OSMIUM

Dans l'analyse, par réduction dans l'hydrogène, du chlorure intermédiaire $Os^2Cl^7,7H^2O$ dont il a été question plus haut (Voir p. 34), Moraht et Wischin (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. III, p. 170 ; 1892) ont observé, d'une façon constante, la formation d'un sublimé blanc jaunâtre, en quantité d'ailleurs trop faible pour pouvoir influer sur le résultat de l'analyse. Ce sublimé n'est pas un sel ammoniacal, car il ne donne pas la réaction de Nessler ; bien qu'il ait été obtenu en quantité beaucoup trop faible pour pouvoir être analysé, des essais qualitatifs ont montré qu'il contient de l'osmium et du chlore. Moraht et Wischin, remarquant que les chlorures d'osmium correspondant à des oxydes de couleur foncée possèdent, eux aussi, des couleurs très accentuées, estiment que ce nouveau chlorure, dont la couleur est très pâle, doit se rattacher au peroxyde d'osmium, qui est jaune ; ils proposent, en conséquence, de considérer ce sublimé comme un perchlorure $OsCl^8$ correspondant au peroxyde $OsO^4$.

Ce corps se produirait ainsi en petite quantité dans la réduction par l'hydrogène du chlorure intermédiaire $Os^2Cl^7,7H^2O$, comme le peroxyde $OsO^4$ prend naissance en petite quantité dans la réduction par l'hydrogène de l'acide osmique $OsO^4H^2$. Il prendrait aussi naissance, avec d'autres produits chlorés, dans l'attaque de l'osmium par le chlore. Claus a observé en effet (*Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 150 ; 1863), dans l'attaque de l'osmium par le chlore mal desséché, la formation d'un léger sublimé correspondant bien à la description de Moraht et Wischin.

Ce perchlorure existerait à l'état de dissolution dans les solutions de peroxyde d'osmium dans l'acide chlorhydrique étendu ; c'est lui qui leur donnerait leur couleur jaune, observée pour la première fois par Vauquelin (*Ann. de Chimie*, t. LXXXIX, p. 248 ; 1814).

## OXYCHLORURE D'OSMIUM

La poudre noire obtenue par Claus (*loc. cit.*, p. 163), dans la décomposition des chloroosmiates par l'eau bouillante, est considérée par cet auteur comme un oxychlorure d'osmium. L'analyse de cette poudre lui a fourni en effet les nombres suivants :

| | | |
|---|---|---|
| Os. | 72,1 | p. 100 |
| Cl. | 4,9 | — |
| O et $H^2O$ (par diff.) | 23,0 | — |

qui ne permettent d'établir aucune formule simple. Cet oxychlorure est très peu soluble dans les acides ; l'eau régale seule le dissout complètement, avec formation de tétrachlorure et de peroxyde d'osmium. Chauffé fortement, il se décompose sans explosion en donnant de l'eau, du peroxyde d'osmium, et un faible sublimé vert bleuâtre formé de divers chlorures d'osmium.

# COMBINAISONS DE L'OSMIUM AVEC LE BROME

Le brome est sans action sur l'osmium, même si ce métal est très divisé, même si l'on opère à chaud en présence d'un bromure alcalin (Voir p. 17). Des combinaisons bromées de l'osmium ne peuvent donc être obtenues par voie directe. Moraht et Wischin (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. III, p. 171 ; 1893) ont utilisé, pour en préparer par voie indirecte, une réaction analogue à celle qui leur a fourni le chlorure d'osmium intermédiaire (Voir p. 34). L'acide osmique $OsO^4H^2$, chauffé dans un courant de brome gazeux, fournit surtout du peroxyde d'osmium, avec une trace seulement d'un sublimé brun foncé, difficilement volatil, donnant au contact de l'eau une solution brune qui se décompose rapidement avec formation d'un précipité noir. Des essais qualitatifs ont montré que ce sublimé contient de l'osmium et du brome ; mais la quantité de matière obtenue a été trop faible pour qu'une analyse quantitative fût possible.

En revanche, l'attaque de l'acide osmique par voie humide a fourni à Moraht et Wischin, avec un rendement suffisant, un produit cristallisé, le bromure d'osmium hydraté.

## BROMURE D'OSMIUM HYDRATÉ

$Os^2Br^9,6H^2O$

Pour l'obtenir, on chauffe pendant 48 heures au bain-marie, dans un appareil à reflux, de l'acide osmique $OsO^4H^2$ avec de l'acide bromhydrique moyennement concentré ; on ajoute au mélange un peu d'alcool, pour éviter la formation de peroxyde d'osmium. L'acide osmique se dissout et fournit une liqueur limpide rouge brun foncé, qui se conserve à froid sans décomposition. On ne peut la concentrer par évaporation au bain-marie; car elle subit dans ces conditions une décomposition partielle, avec formation d'un précipité noir qui paraît être un oxybromure d'osmium. En la concentrant à froid par évaporation dans le vide, on évite cette décomposition, et l'on obtient, après l'élimination complète de l'excès d'eau et d'acide bromhydrique, un résidu

formé de petits cristaux prismatiques brun foncé, très déliquescents. Ces cristaux, inaltérables dans une atmosphère sèche, sont très solubles dans l'eau et l'alcool et peuvent être obtenus sans altération par recristallisation dans ces dissolvants. L'analyse conduit à leur assigner la formule $Os^2Br^9,6H^2O$ :

| | CALCULÉ | | MORAHT ET WISCHIN | |
|---|---|---|---|---|
| 2Os | 382,0 | 31,58 | » | » |
| 9Br | 719,5 | 59,48 | 59,63 | 59,57 |
| $6H^2O$ | 108,1 | 8,94 | 9,06 | 9,02 |
| $Os^2Br^9,6H^2O$ | 1209,6 | 100,00 | » | » |

Cette formule n'est pas simple, et l'on est tenté de considérer ce corps comme une combinaison moléculaire analogue au chlorure intermédiaire $Os^2Cl^7,7H^2O$. Mais les tentatives faites pour en séparer les deux composants probables, par précipitation de l'un d'eux à l'état de bromure double peu soluble, ont échoué jusqu'à présent.

## PERBROMURE D'OSMIUM

En réduisant dans l'hydrogène le bromure précédent, Moraht et Wischin (*loc. cit.*, p. 173) ont obtenu une petite quantité d'un sublimé jaune clair, qu'ils n'ont pu analyser quantitativement, mais dans lequel des essais qualitatifs ont permis de reconnaître la présence d'osmium et de brome. Pour des raisons semblables à celles qui ont été exposées plus haut pour un sublimé chloré analogue (Voir p. 45), il y a lieu de considérer ce sublimé comme un perbromure $OsBr^8$ correspondant au peroxyde $OsO^4$.

## OXYBROMURE D'OSMIUM

Si l'on interrompt la préparation du bromure d'osmium avant que le mélange d'acide bromhydrique et d'acide osmique ne soit devenu complètement limpide, et si l'on recueille le résidu solide que contient encore ce mélange, on constate que ce n'est plus de l'acide osmique, mais un oxybromure d'osmium. C'est un corps amorphe, noir, à reflets métalliques, qui n'est point hygroscopique. Son analyse fournit les nombres suivants :

| | | |
|---|---|---|
| Os | 72,90 | p. 100 |
| Br | 12,04 | — |
| O | 6,06 | — |

qui ne conduisent à aucune formule simple (Moraht et Wischin, *loc. cit.*, p. 174).

# COMBINAISONS DE L'OSMIUM AVEC L'IODE

L'iode est sans action sur l'osmium, même très divisé, aussi bien à haute température qu'à la température ordinaire; l'addition au métal d'un iodure alcalin ne le rend pas plus attaquable (Voir p. 17). Il n'est donc pas possible d'obtenir directement de combinaisons iodées de l'osmium. Moraht et Wischin (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. III, p. 174; 1893), qui ont obtenu les premiers de telles combinaisons, les préparent par des réactions indirectes.

## TÉTRAIODURE D'OSMIUM

### OU IODURE OSMIQUE

$OsI^4$

**Préparation.** — L'iodure osmique s'obtient à partir de l'acide osmique $OsO^4H^2$ (Voir p. 61). Ce corps n'est attaqué ni par l'iode libre, ni par l'iode en présence d'iodure de potassium, même si l'on opère en tube scellé et à des températures atteignant 260°; il est au contraire assez facilement soluble dans l'acide iodhydrique. On chauffe au bain-marie, dans un appareil à reflux, de l'acide osmique pur avec un excès d'acide iodhydrique concentré, additionné d'un peu d'alcool destiné à empêcher l'oxydation de l'acide osmique et sa transformation en peroxyde d'osmium. Au bout de 48 heures, tout l'acide osmique est entré en dissolution, fournissant une liqueur limpide, brune, à reflets verts. Cette solution, très stable à froid, se décompose à chaud en donnant un abondant précipité noir, en même temps qu'il se dégage du gaz iodhydrique. Ne pouvant la concentrer par évaporation à chaud, on l'abandonne, à froid, dans une atmosphère desséchée par de l'acide sulfurique et par de la soude caustique. Après dessiccation complète, on place le résidu dans le vide sec, en présence des mêmes desséchants, et on le conserve ainsi jusqu'à ce que son poids demeure constant; opération qui exige plus de deux mois, la matière contenant de petites quantités d'iode en excès, qui ne s'évapore que très lentement (Moraht et Wischin, *loc. cit.*).

**Propriétés**. — Le produit ainsi obtenu est formé de petits octaèdres, d'un noir violet, possédant un éclat métallique très prononcé; très hygroscopiques, et, quand ils sont humides, extraordinairement déliquescents. Ils sont solubles dans l'eau et l'alcool, en donnant des solutions brunes, stables à froid, mais très peu stables à chaud. Chauffés dans un courant d'hydrogène sec, ils ne fournissent pas trace d'eau; mais l'hydrogène ne donne lieu qu'à une réduction incomplète, et il se sublime une petite quantité d'une matière jaune, dont il va être question.

| | CALCULÉ | | MORAHT ET WISCHIN |
|---|---|---|---|
| Os.................... | 191,0 | 27,35 | » |
| 4I.................... | 507,4 | 72,65 | 72,75 |
| $OsI^4$.................. | 698,4 | 100,00 | » |

## PERIODURE D'OSMIUM

Le sublimé jaune, très volatil, obtenu dans la réduction de l'iodure osmique par l'hydrogène à haute température, et dont il vient d'être question, a été obtenu par Moraht et Wischin en trop faible quantité pour être analysé. Mais des essais qualitatifs ont montré qu'il contient de l'osmium associé à de grandes quantités d'iode. La couleur de ce sublimé, et son analogie avec les produits chloré et bromé obtenus dans des conditions analogues (Voir p. 45 et 47) conduisent ces auteurs à émettre l'hypothèse d'un periodure $OsI^8$ correspondant au peroxyde d'osmium $OsO^4$.

## OXYIODURE D'OSMIUM

En chauffant une solution de l'iodure $OsI^4$ dans l'alcool mélangé d'eau, les mêmes auteurs ont observé la formation d'un précipité noir pulvérulent, qui, lavé et séché, possède des reflets cuivrés. Une analyse qualitative de ce produit a montré que c'est un oxyiodure d'osmium; l'analyse quantitative complète n'a pas pu en être faite, parce que le dosage de l'osmium ne peut pas être réalisé dans ce corps par réduction dans l'hydrogène ; cette réduction fournit, en effet, comme dans le cas de l'iodure $OsI^4$, une petite quantité du sublimé periodure indiqué plus haut. Moraht et Wischin n'ont, dès lors, pu doser dans ce produit que l'iode ; il en contient 54,04 p. 100 (Moraht et Wischin, *loc. cit.*).

# COMBINAISONS DE L'OSMIUM AVEC L'OXYGÈNE

L'action directe de l'oxygène sur l'osmium, sous l'action de la chaleur (Voir p. 13), fournit un oxyde volatil, le plus important parmi tous les composés de ce métal :

Le peroxyde d'osmium $OsO^4$.

D'autre part, des réactions indirectes fournissent trois oxydes inférieurs :

| | |
|---|---|
| Le protoxyde | $OsO$ |
| Le sesquioxyde | $Os^2O^3$ |
| Le bioxyde | $OsO^2$ ; |

Enfin il a été signalé un autre oxyde, intermédiaire entre le bioxyde et le peroxyde :

Le trioxyde $OsO^3$ ;

mais l'existence de ce corps, à l'état anhydre, ne peut pas être considérée comme démontrée avec certitude.

A tous ces composés oxygénés, sauf le peroxyde d'osmium, correspondent des hydrates ; mais, comme on le verra plus loin à l'occasion de chacun d'eux, la plupart de ces hydrates n'ont point été analysés, et leur existence doit encore être considérée comme très douteuse. Un seul est bien connu, c'est celui qui correspond au trioxyde d'osmium :

L'acide osmique $OsO^4H^2$ ;

il donne naissance à des sels bien définis :

Les osmiates $OsO^4M^2$,

M représentant un atome d'un métal monovalent.

Une autre combinaison saline de l'osmium a été décrite ; c'est un dérivé potassique du bioxyde d'osmium :

L'osmite de potassium $K^2O,3OsO^2$ ;

mais, à la suite de recherches plus récentes, l'existence de ce corps paraît très douteuse.

Il convient enfin d'indiquer qu'en un récent travail sur les osmiamates (*Comptes Rendus*, t. CXII, p. 1442 ; 1891), A. Joly a aunoncé avoir obtenu, dans une réaction qui sera étudiée plus loin (Voir p. 96), le sel de potassium d'un nouvel acide oxygéné de l'osmium :

L'hypoosmiate de potassium $OsO^3K$.

La mort imprévue de notre regretté maître a interrompu ses recherches sur ce sujet, et il ne nous a pas été possible de retrouver dans ses papiers de laboraratoire, gracieusement mis à notre disposition, les données descriptives et analytiques nécessaires pour confirmer d'une façon certaine l'existence de ce sel. Nous nous bornerons donc à la mentionner ici comme probable. L'oxyde correspondant à ce nouveau corps serait intermédiaire entre le bioxyde et le trioxyde d'osmium ; ce serait un anhydride hypoosmique $Os^2O^5$, analogue par sa formule à l'anhydride hyporuthénique $Ru^2O^5$.

## PROTOXYDE D'OSMIUM

$OsO$

Le protoxyde d'osmium existe à l'état anhydre, avec la formule $OsO$, et aussi à l'état hydraté. Sous ce dernier état, sa formule probable est $OsO,H^2O$.

### I. — PROTOXYDE D'OSMIUM ANHYDRE

$OsO$

On obtient le protoxyde d'osmium à l'état anhydre en chauffant fortement, dans un courant de gaz carbonique, un mélange de sulfite osmiopotassique (Voir p. 90) et de carbonate de sodium. La masse obtenue, débarrassée par des lavages à l'eau de tous les sels solubles qu'elle contient, abandonne une poudre gris foncé, insoluble dans les acides (Claus, *Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 152; 1863). La même poudre peut s'obtenir de même (Jacoby, cité par Claus. *loc. cit.*), à partir du sulfite d'osmium bleu indigo qui sera décrit plus loin (Voir p. 89).

Sa composition a été déterminée par réduction dans l'hydrogène.

| | CALCULÉ | | CLAUS ET JACOBY (Moy.) |
|---|---|---|---|
| Os............... | 191,0 | 92,27 | 92,60 |
| O............... | 16,0 | 7,73 | » |
| OsO............. | 207,0 | 100,00 | » |

## II. — PROTOXYDE D'OSMIUM HYDRATÉ

$$OsO,H^2O = Os(OH)^2$$

On chauffe le même sulfite d'osmium bleu indigo avec une solution très concentrée de potasse, dans un tube dont tout l'air a été chassé par un courant de gaz carbonique. Après une longue digestion à chaud, tout l'osmium est précipité à l'état d'une poudre d'un noir bleuâtre, qu'on lave rapidement à l'eau chaude à l'abri du contact de l'air : c'est le protoxyde hydraté (Claus, *loc. cit.*).

Cette poudre n'a pu être analysée, vu sa facile oxydabilité ; elle attire l'oxygène de l'air aussi facilement que l'hydrate d'oxyde ferreux et passe à l'état de sesquioxyde et de bioxyde. Cette oxydation est surtout rapide quand on essaie de dessécher la matière ; l'acide chlorhydrique dissout en effet la matière sèche en donnant une liqueur rouge, ce qui indique la présence de trichlorure et de tétrachlorure. La présence d'un alcali retarde au contraire cette oxydation.

Dissous dans l'acide chlorhydrique sans dessiccation préalable et immédiatement après sa préparation, c'est-à-dire dans des conditions où il n'a pas encore pu absorber d'oxygène, l'hydrate de protoxyde d'osmium donne une solution bleu indigo foncé de chlorure osmieux $OsCl^2$ ; cette solution s'altère d'ailleurs rapidement à l'air, comme l'hydrate lui-même, et devient violette, puis rouge (trichlorure), puis jaune (tétrachlorure).

Berzelius (*Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 271 ; 1829 ; et *Traité de Chimie*, trad. Hœfer et Esslinger, 2e éd. française, t. II, p. 401 ; 1846) a décrit un hydrate osmieux, qu'il obtenait en versant de la potasse caustique dans une solution de chlorure osmieux dans un chlorure alcalin ; le mélange se trouble au bout de quelques heures et donne une poudre vert foncé, presque noire, retenant un peu d'alcali qu'on ne peut lui enlever par des lavages. Cette poudre est lentement soluble dans les acides en donnant des solutions vert foncé. Le chlorure osmieux de Berzelius étant un mélange, contenant notamment du chlorure osmique (Voir p. 29), il en résulte que cette poudre verte ne doit pas être considérée comme une matière pure.

## SESQUIOXYDE D'OSMIUM

$Os^2O^3$

Comme le protoxyde, le sesquioxyde d'osmium est connu à l'état anhydre et à l'état hydraté ; dans ce dernier cas, sa formule probable est $Os^2O^3,3H^2O$.

### I. — SESQUIOXYDE D'OSMIUM ANHYDRE

$Os^2O^3$

Dans la préparation de l'osmium cristallisé, par l'action du charbon au rouge sur la vapeur de protoxyde d'osmium (Voir p. 9), H. Sainte-Claire Deville et H. Debray (*Comptes Rendus*, t. LXXXII, p. 1077 ; 1876) ont obtenu, dans les régions du tube où un excès de vapeur de peroxyde se trouve au contact de l'osmium déjà déposé, des écailles d'un beau rouge de cuivre, tout à fait inaltérables à l'air. Ces écailles correspondent à la composition d'un sesquioxyde d'osmium anhydre.

| | CALCULÉ | | H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE ET H. DEBRAY |
|---|---|---|---|
| 2Os | 382,0 | 88,84 | 88,93 |
| 3 O | 48,0 | 11,16 | » |
| $Os^2O^3$ | 430,0 | 100,00 | » |

Claus (*Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 161 ; 1863) a décrit sous le nom de sesquioxyde d'osmium anhydre une matière qu'il a obtenue par un procédé analogue à celui indiqué plus haut pour la préparation du protoxyde anhydre ; il chauffe, dans un courant de gaz carbonique, un mélange de carbonate de sodium et d'un sel d'osmium correspondant au sesquioxyde, par exemple le chloroosmite de potassium. La masse obtenue, débarrassée par des lavages à l'eau des sels solubles qu'elle contient, abandonne une poudre noire, insoluble dans les acides et ne fournissant pas d'eau sous l'action de la chaleur. Cette matière, dont l'aspect diffère notablement de celui du sesquioxyde anhydre décrit plus haut, n'a point été analysée. Il n'est donc pas certain que ce soit un sesquioxyde ; peut-être serait-ce le bioxyde.

## II. — SESQUIOXYDE D'OSMIUM HYDRATÉ

$Os^2O^3,3H^2O = 2Os(OH)^3$

Les solutions des chloroosmites donnent avec la potasse un précipité brun rouge, partiellement soluble dans un excès d'alcali, se précipitant de nouveau à l'ébullition avec une couleur plus foncée. Ce précipité est facilement soluble dans les acides, même après dessiccation; mais sa solution chlorhydrique, mélangée de chlorures alcalins, fournit des chloroosmites moins purs et moins bien cristallisés que ceux ayant servi à sa préparation (Claus, *loc. cit.*, p. 162). Malgré ce détail, qui semble de nature à inspirer des doutes sur la pureté de ce produit, Claus, sans l'avoir analysé, le considère comme l'hydrate normal de sesquioxyde d'osmium, $Os(OH)^3$.

# BIOXYDE D'OSMIUM

$OsO^2$

Le bioxyde d'osmium est connu à l'état anhydre. Bien qu'il y ait peu de concordance entre les diverses descriptions qui en ont été faites, son existence peut être considérée comme certaine.

Trois hydrates de cet oxyde ont été décrits, correspondant aux formules $OsO^2,H^2O$, $OsO^2,2H^2O$ (hydrate normal), et $OsO^2,5H^2O$. Leur existence est assez douteuse; en particulier, l'hydrate normal, tel qu'il a été préparé et décrit par Fremy et Claus, semble ne pas différer de l'acide osmique $OsO^4H^2$ obtenu récemment par Moraht et Wischin (Voir p. 63).

Enfin Eichler (*Bulletin de la Soc. des Nat. de Moscou*, t. XXXII, n° 1, p. 152; 1859) a décrit une combinaison contenant un oxyde alcalin vis-à-vis duquel le bioxyde d'osmium jouerait le rôle d'un anhydride d'acide; ce corps, que nous dénommerons provisoirement osmite de potassium, paraît être en réalité un mélange dans lequel dominerait le même acide osmique de Moraht et Wischin.

## I. — BIOXYDE D'OSMIUM ANHYDRE

$OsO^2$

**Préparation.** — 1° On obtient le bioxyde d'osmium, par voie sèche, en pulvérisant le chloroosmiate de potassium, le mêlant intimement avec du carbonate de sodium sec, et chauffant le mélange au-dessous du rouge dans une cornue. Il se sublime un peu de peroxyde, formé aux dépens de l'air enfermé dans l'appareil; mais la majeure partie du bioxyde formé reste sans subir de change-

ment. On enlève les sels par l'eau, et l'alcali par l'acide chlorhydrique ; il reste une poudre noire insoluble (Berzelius, *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 273 ; 1829 ; — et *Traité de Chimie*, trad. Hœfer et Esslinger, 2e éd. française, t. II, p. 404 ; 1846).

2° On déshydrate le bioxyde d'osmium hydraté $OsO^2,2H^2O$ (Voir p. 56) par calcination à l'abri de l'air, soit dans un tube traversé par un courant de gaz carbonique (Berzelius, *loc. cit.*), soit dans un creuset bien fermé (Claus, *Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 167 ; 1863). Il se dégage du peroxyde d'osmium (Berzelius, Claus), en même temps que de l'hydrogène (Claus) et de la vapeur d'eau :

$$2(OsO^2,2H^2O) = OsO^2 + OsO^4 + 2H^2 + 2H^2O,$$

et il reste une poudre foncée, à reflets métalliques rouge cuivre (Claus).

3° Moraht et Wischin (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. III, p. 158 ; 1893) ont obtenu une poudre noire dont la composition est celle du bioxyde d'osmium anhydre, en électrolysant au moyen d'un courant faible, dans une capsule de nickel servant d'électrode négative, une solution de peroxyde d'osmium dans la potasse.

4° Enfin A. Joly (*Comptes Rendus*, t. CXII, p. 1442 ; 1891) a obtenu, en chauffant à 350°, dans le vide, l'osmiamate de potassium $OsO(AzO)OK$, une décomposition brusque de ce sel avec dégagement d'azote. Le résidu de cette décomposition est noir, cristallin, en partie soluble dans l'eau ; la dissolution obtenue contient l'osmiate de potassium $OsO^4K^2$ ; le résidu insoluble est le bioxyde d'osmium anhydre :

$$2OsO(AzO)OK = Az^2 + OsO^4K^2 + OsO^2.$$

Ce bioxyde se présente, dans ce cas, sous la forme d'une matière cristalline brune à reflets jaunes, dont l'aspect est celui de l'or réduit par voie humide (A. Joly, *loc. cit.*).

**Propriétés.** — Le bioxyde d'osmium, tel qu'il a été obtenu par Berzelius (1re et 2e méthodes de préparation), peut être chauffé au rouge, à l'abri de l'air, sans subir d'altération ; mais, chauffé au contact de l'air, il se volatilise par oxydation en passant à l'état de peroxyde.

L'hydrogène le réduit dès la température ordinaire ; chauffé avec des corps combustibles, il détone. Il n'est pas soluble dans les acides (Berzelius, *loc. cit.*).

| | Calculé | | Moraht et Wischin |
|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 85,65 | 85,73 |
| 2O | 32,0 | 14,35 | » |
| $OsO^2$ | 223,0 | 100,00 | » |

## II. — BIOXYDE D'OSMIUM HYDRATÉ

### I. — Hydrate $OsO^2,H^2O$

Frémy (*Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. XII, p. 520; 1844) a décrit un bioxyde d'osmium hydraté correspondant à la formule $OsO^2,H^2O$, qu'il obtenait en desséchant, dans un courant d'azote à 200°, jusqu'à ce qu'il ne change plus de poids, le bioxyde plus hydraté obtenu par la deuxième des méthodes indiquées plus bas (Voir p. 56).

C'est une poudre noire, soluble dans les acides en donnant des solutions brunes, qui sont précipitées en rouge par le sel ammoniac. L'hydrogène la réduit à froid avec incandescence.

| | CALCULÉ | | FRÉMY |
|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 79,25 | 79,68 |
| 2O | 32,0 | 13,28 | » |
| $H^2O$ | 18,0 | 7,47 | » |
| $OsO^2,H^2O$ | 241,0 | 100,00 | » |

Il convient de remarquer que l'unique donnée analytique de Frémy s'appliquerait tout aussi bien à un trioxyde d'osmium (anhydride osmique) $OsO^3$, pour lequel la proportion théorique d'osmium est de 79,92 p. 100.

### II. — Hydrate normal $OsO^2,2H^2O = Os(OH)^4$

**Préparation.** — 1° On traite une solution concentrée de chloroosmiate de potassium par une solution d'un carbonate alcalin (Berzelius, *loc. cit.*), ou d'un alcali caustique (Claus, *loc. cit.*). Le mélange, d'abord limpide, se trouble peu à peu, et laisse déposer une poudre noire. Cette précipitation, lente à froid, est rendue plus rapide par la chaleur. Un excès de carbonate alcalin retient une partie de l'oxyde dans la dissolution, qui est d'une couleur brune foncée; mais, si on la fait bouillir, presque tout l'oxyde se précipite (Berzelius).

L'oxyde ainsi préparé retient toujours un excès d'alcali (Berzelius, Claus); il faut, pour l'en débarrasser, le laver longuement avec de l'acide chlorhydrique étendu (Berzelius).

2° On obtient plus aisément un produit exempt d'alcali en traitant une solution d'osmiate de potassium $OsO^4K^2,2H^2O$ par un acide très étendu, l'acide sulfurique (Frémy, *loc. cit.*, p. 517) ou azotique (Claus, *loc. cit.*). D'après ces

auteurs, l'acide osmique mis d'abord en liberté se dédouble immédiatement en bioxyde hydraté et peroxyde d'osmium qui se dégage :

$$2OsO^4H^2 = OsO^2,2H^2O + OsO^4.$$

Les acides les plus faibles, y compris le gaz carbonique, décomposent ainsi, plus ou moins rapidement, les solutions des osmiates alcalins (Frémy, *loc. cit.*, p. 516). Cette décomposition paraît même se produire spontanément dans les solutions aqueuses d'osmiates, lentement à froid, rapidement à l'ébullition ; elle paraît facilitée par la lumière, surtout par la lumière solaire directe.

3° On obtient enfin la même poudre noire en réduisant les solutions aqueuses de peroxyde d'osmium par l'alcool (Claus), ou par la plupart des substances organiques (Butlerow, *Bull. phys. math. de l'Ac. de Saint-Pétersbourg*, t. X, p. 177 ; 1852).

**Propriétés.** — Le bioxyde d'osmium hydraté est une poudre noire, très volumineuse et friable, qui, par la dessiccation, se rassemble en petits fragments compacts, de couleur brun foncé avec de légers reflets rouge cuivre. Chauffé, il se décompose avec une petite explosion et une projection d'étincelles, en donnant du bioxyde anhydre, du peroxyde d'osmium, de l'hydrogène et de l'eau (Claus).

Il est soluble dans l'acide chlorhydrique, facilement à l'état humide, difficilement s'il est sec ; il ne se dissout dans l'acide azotique et dans l'acide sulfurique qu'à la faveur d'une oxydation (Claus). Sa solution chlorhydrique est colorée d'abord en rouge pourpre, puis elle passe au jaune et de là au vert ; à chaud, elle devient jaune brun. L'acide sulfureux la fait passer au jaune d'or, sans donner lieu à aucun phénomène de réduction. Le zinc, au contraire, en précipite l'osmium à l'état métallique (Wœhler, *Lieb. Ann.*, t. CXL, p. 256 ; 1866).

**Composition.** — La formule $OsO^2,2H^2O$ a été admise pour cette poudre à la suite d'analyses de Claus dont les résultats numériques n'ont point été publiés. On verra plus bas (p. 63) que cette formule est probablement inexacte, au moins en ce qui concerne la matière obtenue par la deuxième des méthodes indiquées plus haut, et que cette matière doit vraisemblablement être identifiée avec l'acide osmique $OsO^4H^2$ de Moraht et Wischin.

### III. — Hydrate $OsO^2,5H^2O$

Claus (*loc. cit.*, p. 168) admet enfin l'existence d'un troisième hydrate du bioxyde d'osmium. Ce serait le précipité jaune clair que donne tout d'abord l'ammoniaque dans les solutions des chloroosmiates (Voir p. 39) ; ce précipité s'unit d'ailleurs rapidement à l'excès d'ammoniaque pour donner un composé brun ammoniométallique, de sorte que Claus n'a pu l'isoler à l'état de pureté et le soumettre à l'analyse. Sous l'action de la chaleur, ce précipité noircit et fournit finalement la poudre noire décrite plus haut comme l'hydrate normal $OsO^2,2H^2O$.

Claus admet pour ce précipité la formule $OsO^2,5H^2O$ par analogie avec un hydrate analogue $RuO^2,5H^2O$ que formerait le bioxyde de ruthénium ; hydrate qui, du reste, a en réalité une constitution toute différente, et doit être considéré comme l'hydrate de ruthénium nitrosé $Ru(AzO)(OH)^3$ (A Joly, *Comptes Rendus*, t. CVIII, p. 854 ; 1889). Dans l'hypothèse de Claus, cet hydrate serait soluble à froid dans la potasse, en donnant une liqueur peu stable que l'ébullition détruit avec précipitation de l'hydrate normal ; ce qui expliquerait les phénomènes observés dans l'action de la potasse sur les chloroosmiates alcalins (Voir p. 38).

## OSMITE DE POTASSIUM

$K^2O.3OsO^2$

**Préparation.** — Si l'ou expose à la lumière solaire directe une solution aqueuse d'osmiate de potassium, le liquide, d'abord limpide, se trouble au bout d'un certain temps et laisse déposer un précipité noir, ayant l'aspect du noir de fumée. Ce précipité retient de la potasse, qui ne peut lui être enlevée qu'en partie par des lavages à l'acide azotique étendu et froid ; de sorte que le corps obtenu, après ces lavages et après dessiccation à 100°, contient une proportion notable de potassium (Eichler, *Bull. de la Soc. des Nat. de Moscou*, t. XXXII, n° 1, p. 152 ; 1859).

**Propriétés.** — Le corps ainsi obtenu est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et froid. La solution obtenue est violet foncé ; additionnée de chlorure de potassium, elle ne fournit aucun précipité de chloroosmiate de potassium. Chauffée, cette solution noircit et se trouble, comme le fait dans des conditions analogues une solution de chloroosmiate (Voir p. 37) ; mais elle présente avec la plupart des réactifs des réactions différentes de celles que fournissent les chloroosmiates (Voir p. 38). La potasse donue immédiatement, et même dans uue solution étendue, un précipité noir d'hydrate de bioxyde ; si la solution est très étendue, la couleur de ce précipité tire sur le violet. L'ammoniaque, employée à faible dose, agit de même ; un excès de ce réactif, versé d'un seul coup dans la solution, la colore en rouge violacé, avec précipitation d'une très petite quantité d'oxyde ; si l'on chauffe, il se précipite encore un peu d'oxyde, et la liqueur passe au rouge orangé. Le phosphate disodique donne un précipité immédiat d'hydrate de bioxyde. L'azotate d'argent donne un précipité noir grisâtre, auquel l'ammoniaque eulève du chlorure d'argent en laissant un résidu noir d'hydrate de bioxyde. L'azotate mercureux donne un précipité gris verdâtre ; l'acétate de plomb précipite en noir. L'iodure de potassium fait passer la solution du violet à l'orangé. Le contact prolongé de l'air la fait passer au jaune verdâtre, du peroxyde d'osmium se volatilise, et la liqueur restante présente les réactions des chloroosmiates.

**Composition.** — D'après Eichler, le corps qui vient d'être décrit, desséché à 100°, correspondrait à la formule $K^2O.3OsO^2$, ainsi qu'il résulte des données analytiques suivantes :

| | CALCULÉ | | EICHLER |
|---|---|---|---|
| 3Os | 573,0 | 75,08 | 75,78 |
| 2K | 78,2 | 10,25 | 9,61 |
| 7O | 112,0 | 14,67 | » |
| $K^2O.3OsO^2$ | 763,2 | 100,00 | » |
| 6O — $H^2O$ (1) | 78,0 | 10,22 | 12,65 |

(1) Par la perte que subit le sel par réduction dans l'hydrogène, ainsi qu'il résulte des équations :

$$K^2O.3OsO^2 + 12H = 3Os + 2KOH + 5H^2O$$
$$5H^2O - 12H = 6O - H^2O.$$

Ces résultats, on le voit, ne sont pas très probants en faveur de la formule d'Eichler.

D'après Moraht et Wischin (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. III, p. 157; 1893), le corps obtenu par Eichler ne serait pas un composé défini; ce serait un mélange d'acide osmique $OsO^4H^2$ avec un peu de potasse, retenue à la suite de lavages insuffisants, et avec un peu d'oxyde d'iridium, provenant de l'insuffisante purification du métal employé. Comme on le verra plus loin, en effet (Voir p. 61), l'acide osmique s'obtient par la même réaction qui a fourni à Eichler son soi-disant osmite, avec cette seule différence que le concours de la chaleur est nécessaire pour en provoquer la précipitation ; or Moraht et Wischin ont observé que la précipitation s'opère dès la température ordinaire, dans le cas où l'osmiate de potassium employé comme matière première n'est pas tout à fait pur et contient un peu d'iridium. De plus, l'acide osmique retient très énergiquement les dernières traces de potasse à laquelle il est mêlé lors de sa précipitation ; il a fallu à Moraht et Wischin deux ou trois jours de lavages à l'eau chaude pour obtenir un produit ne fournissant plus au spectroscope les raies caractéristiques du potassium. Ceci explique qu'Eichler, qui a vraisemblablement interrompu beaucoup trop tôt ses lavages, ait toujours trouvé du potassium dans son précipité.

## TRIOXYDE D'OSMIUM

$OsO^3$

L'existence d'un trioxyde d'osmium anhydre $OsO^3$ est douteuse; le produit que Mallet (*Amer. Journ. of Sc.*, 2e série, t. XXIX, p. 49 ; 1860) a décrit sous ce nom, ne présente pas, comme on le verra plus bas, les caractères d'une combi-

naison bien définie. Il y a lieu de se demander, d'autre part, si la poudre noire obtenue par Frémy et décrite par lui comme un hydrate de bioxyde $OsO^2.H^2O$ (Voir p. 56) ne serait pas exempte d'hydrogène et ne serait pas précisément le trioxyde d'osmium ou anhydride osmique $OsO^3$. L'unique donnée analytique de Frémy autorise pleinement cette supposition :

| | CALCULÉ POUR $OsO^3$ | | | CALCULÉ POUR $OsO^2,H^2O$ | | FRÉMY |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 79,92 | Os | 191,0 | 79,25 | 79,68 |
| 3O | 48,0 | 20,08 | 2O | 32,0 | 13,28 | » |
| | | | $H^2O$ | 18,0 | 7,47 | » |
| $OsO^3$ | 239,0 | 100,00 | $OsO^2,H^2O$ | 241,0 | 100,00 | » |

De nouvelles analyses seraient nécessaires pour élucider cette question.

A cet anhydride correspond un acide, l'acide osmique $OsO^4H^2$, depuis longtemps connu par ses sels obtenus pour la première fois par Frémy (1844), et qui est connu à l'état libre depuis les recherches récentes de Moraht et Wischin (1893). D'après ces auteurs, c'est cet acide osmique qui aurait été décrit antérieurement comme l'hydrate normal de bioxyde d'osmium $OsO^2,2H^2O$ de Berzelius, Frémy et Claus, et aussi comme l'osmite de potassium $K^2O,3OsO^2$ d'Eichler. S'il en est bien ainsi, il est vraisemblable que le soi-disant hydrate de bioxyde $OsO^2,H^2O$, obtenu par dessiccation du soi-disant hydrate normal $OsO^2,2H^2O$ (Voir p. 56) n'est autre que l'anhydride $OsO^3$ correspondant à l'acide osmique.

## I. — TRIOXYDE D'OSMIUM ANHYDRE

$OsO^3$

En distillant avec de l'acide sulfurique concentré le produit de l'attaque de résidus de platine par du nitre, Mallet (*loc. cit.*) a obtenu dans le récipient refroidi des gouttes huileuses de couleur jaune pâle, se solidifiant lentement en une masse semblable à de la cire non blanchie. Cette masse ne change pas d'aspect par une nouvelle sublimation ; elle paraît moins fusible et moins volatile que le peroxyde d'osmium, qu'elle rappelle d'ailleurs par son aspect. Son odeur paraît un peu différente de celle du peroxyde d'osmium ; mais elle attaque les yeux aussi énergiquement que lui.

Placée dans un tube fermé et exposée aux rayons solaires, elle se sublime, non en aiguilles comme le peroxyde d'osmium, mais en croûtes jaunâtres semblables à celles du sel ammoniac. Ces croûtes, maintenues au soleil, prennent une couleur foncée ; au bout de vingt-quatre heures, la partie extérieure devient noire et opaque. Placé dans les mêmes circonstances pendant plusieurs semaines, le peroxyde d'osmium n'a subi aucun changement. La matière ainsi

noircie par l'action de la lumière fournit par sublimation des aiguilles caractéristiques de peroxyde d'osmium et laisse un résidu d'oxyde noir. Cette décomposition s'exprimerait d'après Mallet par l'équation :

$$2OsO^3 = OsO^4 + OsO^2,$$

si l'on admet que la masse primitive est du trioxyde d'osmium $OsO^3$, peut-être mélangé d'un peu de peroxyde.

Étant donné la façon dont cette masse a été obtenue par Mallet, à partir de résidus dans lesquels l'osmium se trouvait certainement mélangé d'autres métaux, il est beaucoup plus vraisemblable d'attribuer les faits observés par Mallet à du peroxyde d'osmium souillé d'impuretés et mélangé notamment de peroxyde de ruthénium, très altérable à la lumière solaire.

## II. — ACIDE OSMIQUE

$OsO^4H^2$

Improprement appelé acide osmieux.

**Préparation.** — L'acide osmique s'obtient en chauffant au bain-marie une solution aqueuse d'osmiate de potassium pur ; ce sel, peu stable en solution sous l'influence de la chaleur, se dédouble en potasse et acide osmique qui se précipite sous forme d'une poudre noire :

$$OsO^4K^2 + 2H^2O = OsO^4H^2 + 2KOH.$$

Du peroxyde d'osmium volatil peut se dégager au cours de cette réaction ; on évitera sa formation en ajoutant de temps en temps quelques centimètres cubes d'alcool. Pour que la précipitation de l'acide osmique soit totale, il sera utile d'agiter ce liquide en le faisant traverser par un fort courant d'hydrogène. Avec ces précautions, deux ou trois heures suffisent pour décomposer complètement une solution violette d'osmiate de potassium, sans que l'on perçoive à aucun moment l'odeur si caractéristique du peroxyde.

La poudre noire ainsi obtenue est extrêmement fine ; elle reste en suspension dans le liquide et passe avec lui au travers des filtres. Pour la recueillir, il est nécessaire de mouiller préalablement le filtre avec de l'acide acétique très étendu et d'ajouter au mélange à filtrer une solution chaude et concentrée de chlorure de sodium. On peut de la sorte obtenir un liquide filtré parfaitement limpide ; la précipitation de l'osmium aura été complète si ce liquide est incolore.

La poudre noire ainsi recueillie sera ensuite lavée à l'eau chaude, jusqu'à ce que l'eau de lavage soit exempte de chlore, et ne présente plus, au spectroscope, les raies caractéristiques des métaux alcalins. Ce dernier résultat ne peut être obtenu qu'après deux ou trois jours de lavage ; ce n'est qu'alors que la

poudre noire cesse, elle aussi, de fournir les raies spectrales du potassium. On rassemble ensuite la poudre sur un verre de montre, et on la dessèche dans le vide en présence d'anhydride phosphorique, jusqu'à ce que son poids soit devenu constant. On ne pourrait, en effet, effectuer cette dessiccation par la chaleur et dans l'air, à cause du dégagement de peroxyde volatil qui ne manquerait pas de se produire (Moraht et Wischin, *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. III, p. 156; 1893).

**Propriétés.** — L'acide osmique ainsi obtenu est une poudre noire, possédant l'aspect du noir de fumée. A l'air humide, il s'oxyde lentement, en émettant l'odeur du peroxyde d'osmium. Il se conserve au contraire, sans altération dans de l'eau additionnée d'alcool, qui empêche cette oxydation.

Il se dissout facilement dans l'acide azotique, qui le transforme en peroxyde; il en est de même avec l'eau régale. L'acide chlorhydrique le dissout à peine à froid, assez facilement à chaud et complètement à l'ébullition ; un peu de chlore se dégage, et l'on obtient un liquide vert olive, fournissant par évaporation à froid dans le vide le chlorure intermédiaire $Os^2Cl^7,7H^2O$, qui a été décrit plus haut (Voir p. 34). L'acide bromhydrique se comporte d'une façon analogue : le liquide brun rouge foncé obtenu fournit par évaporation à froid le bromure hydraté $Os^2Br^9,6H^2O$ (Voir p. 46). L'acide iodhydrique donne de même un liquide brun foncé, fournissant par évaporation à froid l'iodure osmique $OsI^4$ (Voir p. 48). L'acide fluorhydrique, au contraire, ne dissout pas l'acide osmique, mais le transforme en un oxyfluorure (Voir p. 27). L'acide cyanhydrique est sans action ; l'acide sulfurique également.

L'hydrogène sulfuré réagit au contraire vivement, dès la température ordinaire, sur l'acide osmique sec, qu'il transforme en un oxysulfure $Os^2O^2S^2,H^2O$ (Voir p. 87).

L'action des alcalis sur l'acide osmique ne paraît point avoir été étudiée. Il eût été cependant fort intéressant de savoir si, soit avec une solution alcaline concentrée et froide, soit par voie sèche avec un alcali fondu, il est possible de revenir de cet acide à ses sels.

Le chlore agit vivement, sous l'action de la chaleur, sur l'acide osmique sec (Moraht et Wischin, *loc. cit.*, p. 167) : il se fait à peu près uniquement du peroxyde d'osmium, probablement d'après l'équation

$$OsO^4H^2 + Cl^2 = OsO^4 + 2HCl.$$

Le brome agit de même (*loc. cit.*, p. 171) : il se fait principalement du peroxyde, avec un léger sublimé brun contenant du brome (Voir p. 47). L'iode est sans action (*loc. cit.*, p. 174).

**Composition.** — La formule $OsO^4H^2$ adoptée par Moraht et Wischin pour cette poudre noire résulte des données analytiques suivantes :

| | CALCULÉ | | MORAHT ET WISCHIN | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 74,32 | 74,53 | 74,48 | 74,29 | 74,28 |
| 4O (1) | 64,0 | 24,90 | 24,98 | 25,13 | 24,90 | 24,96 |
| 2H | 2,0 | 0,78 | » | » | » | » |
| $OsO^4H^2$ | 257,0 | 100,00 | » | » | » | » |

(1) Par le poids d'eau que fournit la réduction de la matière dans l'hydrogène :

$$OsO^4H^2 + 6H = Os + 4H^2O.$$

La composition du soi-disant hydrate normal de bioxyde d'osmium $OsO^2,2H^2O = OsO^4H^4$ de Frémy et Claus, qui s'obtient d'une façon tout à fait analogue et présente des propriétes semblables (Voir p. 56), est très voisine de la précédente :

| | CALCULÉ | |
|---|---|---|
| Os | 191,0 | 73,75 |
| 4O | 64,0 | 24,71 |
| 4H | 4,0 | 1,54 |
| $OsO^4H^4$ | 259,0 | 100,00 |

ce qui explique l'erreur probable de ces auteurs. Le dosage de l'eau permet de décider aisément laquelle des deux formules est la bonne. Moraht et Wischin ont ainsi trouvé, en pesant l'eau obtenue par réduction de la matière dans l'oxyde de carbone :

| | CALCULÉ POUR $OsO^4H^2$ | | | CALCULÉ POUR $OsO^4H^4$ | | MORAHT ET WISCHIN | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 74,32 | Os | 191,0 | 73,75 | » | » |
| 3O | 48,0 | 18,68 | 2O | 32,0 | 12,38 | » | » |
| $H^2O$ | 18,0 | 7,00 | $2H^2O$ | 36,0 | 13,87 | 7,16 | 7,26 |
| $OsO^4H^2$ | 257,0 | 100,00 | $OsO^4H^4$ | 259,0 | 100,00 | » | » |

Il n'est donc pas douteux que le corps étudié par Moraht et Wischin ne soit bien l'acide osmique $OsO^4H^2$ ; en outre, il convient très vraisemblablement d'identifier avec cet acide osmique l'hydrate normal de bioxyde d'osmium obtenu par Frémy et Claus par la deuxième des méthodes indiquées plus haut (Voir p. 56).

## OSMIATES

Les osmiates ont été découverts par Frémy (*Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. XII, p. 516; 1844), qui les a improprement nommés osmites. Leur étude a été faite principalement par Frémy et par Claus (*Bull. phys. math. de l'Ac. de Saint-Pétersbourg*, t. III, p. 354; 1845). Celui de potassium, qui a été l'objet d'une étude très complète, et celui de baryum ont seuls été analysés.

### OSMIATE DE POTASSIUM

$OsO^4K^2.2H^2O$

**Préparation.** — L'osmiate de potassium s'obtient par réduction d'une solution de peroxyde d'osmium dans la potasse. Cette réduction peut se faire de diverses façons, qui constituent autant de modes de préparation de ce sel. Comme d'ailleurs le peroxyde d'osmium s'obtient directement à partir du minerai dans un grand état de pureté (Voir Extraction de l'osmium, p. 5), l'osmiate de potassium sera relativement facile à obtenir pur. Aussi a-t-il été employé comme terme de passage dans la préparation de l'osmium pur (procédé Frémy, Voir p. 8), et comme point de départ dans les recherches de Moraht et Wischin (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. III, p. 153; 1893). Son seul inconvénient à ce dernier point de vue est sa faible stabilité en présence de l'eau, qui ne permet pas de le faire recristalliser sans décomposition partielle.

1° Frémy, qui a obtenu le premier l'osmiate de potassium, employait comme réducteur l'alcool (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XII, p. 516; 1844). Si l'on verse quelques gouttes d'alcool dans la solution potassique de peroxyde d'osmium, le liquide s'échauffe, prend immédiatement une belle teinte rose, dégage une forte odeur d'aldéhyde, et abandonne une poudre cristalline rose, insoluble dans l'eau alcoolisée : c'est l'osmiate de potassium. Après quelque temps de repos, tout l'osmium contenu dans la solution est ainsi précipité, l'eau-mère étant devenue parfaitement incolore. Après décantation de cette eau mère, on lave le sel avec de l'alcool aqueux (1 partie d'alcool pour 1 partie d'eau), ce qui permet d'éliminer, sans perte d'osmium, l'excès de potasse et de sels alcalins auxquels peut être mélangé l'osmiate (Frémy, *Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. XLIV, p. 391; 1855; — et Moraht et Wischin, *loc. cit.*, p. 154).

2° L'azotite de potassium peut également être employé comme réducteur (Frémy, *loc. cit.*). On mélange un excès de la solution de ce sel avec la solution potassique de peroxyde. Celle-ci est lentement réduite, l'azotite passant à l'état d'azotate, et l'osmiate produit, étant peu soluble dans une eau tenant en dissolution des sels alcalins, se dépose. La réaction étant assez lente, on obtient fréquemment ainsi de beaux cristaux d'osmiate, qu'il est difficile d'obtenir par d'autres procédés autrement qu'à l'état de poudre cristalline.

3° D'après Frémy (*Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. XII, p. 517 ; 1844), l'osmiate de potassium s'obtiendrait encore en dissolvant du bioxyde d'osmium dans la solution alcaline du peroxyde. Comme Frémy désigne vraisemblablement sous ce nom l'hydrate normal de bioxyde $OsO^2.2H^2O$, c'est-à-dire le corps même que Moraht et Wischin prétendent être l'acide osmique $OsO^4H^2$, on voit que l'interprétation de cette réaction est douteuse. Si l'on admet avec Frémy l'existence de cet hydrate normal, on y verra une réduction du peroxyde par le bioxyde en liqueur alcaline, tout l'osmium contenu dans les deux corps se retrouvant finalement à l'état d'osmiate :

$$OsO^4 + 4KOH + OsO^2.2H^2O = 2OsO^4K^2 + 4H^2O.$$

Cette réaction serait en quelque sorte inverse de celle qui, en liqueur acide, permet la préparation de l'hydrate normal à partir de l'osmiate (Frémy, Claus ; voir p. 56) :

$$2OsO^4K^2 + 4AzO^3H = OsO^4 + OsO^2.2H^2O + 4AzO^3K.$$

Si l'on admet au contraire avec Moraht et Wischin l'identité du soi-disant hydrate normal avec l'acide osmique $OsO^4H^2$, l'excès d'alcali contenu dans la solution alcaline du peroxyde réagit seul, le peroxyde restant inaltéré ; de sorte que la quantité d'osmiate obtenu est seulement celle qui correspond à l'acide osmique employé.

4° Enfin on peut, pour préparer l'osmiate de potassium à partir de la solution alcaline du peroxyde, se contenter de faire bouillir cette solution, et de l'évaporer ensuite à une douce chaleur : la liqueur laisse reposer, par refroidissement, l'osmiate qui cristallise en octaèdres réguliers d'une grande netteté (Frémy, *Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. XLIV, p. 392 ; 1855). Il est probable qu'ici la réduction du peroxyde est due aux matières organiques que contient toujours la potasse à l'alcool. Il serait moins vraisemblable d'admettre, comme paraît le faire Frémy, que le peroxyde est dédoublé en acide osmique et en un composé oxygéné de l'osmium encore plus oxygéné que le peroxyde, composé qui correspondrait à la formule $OsO^5$ ; ou encore, comme le fait Claus (*Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 170 ; 1863), qu'il se forme d'abord un peroxyde alcalin, qui perd ensuite lentement l'excès d'oxygène qu'il contient.

**Propriétés.** — L'osmiate de potassium forme des octaèdres réguliers (Frémy, *loc. cit.*), dont la couleur varie du rose au rouge foncé, suivant leur dimension et leur mode de préparation (Claus, *Bull. phys. math. de l'Ac. de Saint-Pétersbourg*, t. III, p. 355 ; 1845). Wœhler leur attribue une couleur violette (*Lieb. Ann.*, t. CXL, p. 256 ; 1866). Behrens, qui les emploie pour la reconnaissance microchimique de l'osmium, les décrit comme des octaèdres orthorhombiques violets, dont la longueur est d'environ 5 centièmes de millimètre, et dont la formation permet de déceler un millième de milligramme d'osmium (Behrens, *Anal. qual. microchim.*, p. 61 ; dans l'*Encyclopédie chimique*, t. IV ; 1893).

Ces cristaux ont un goût sucré et astringent (Claus).

Ils contiennent 2 molécules d'eau de cristallisation, qu'ils conservent à 100° (Claus). Pour les leur enlever, il faut les calciner au rouge sombre, dans une atmosphère exempte d'oxygène, par exemple dans un courant d'azote. Dans ces conditions, le sel perd toute son eau de cristallisation et devient brun ; le sel anhydre qui en résulte est encore soluble dans l'eau, en fournissant une solution identique à celle du sel primitif. L'action de la chaleur dans ces conditions a donc déshydraté l'osmiate sans le décomposer (Frémy).

L'osmiate de potassium se conserve indéfiniment dans l'air bien sec, à la température ordinaire ; à chaud, au contraire, il perd, comme plus haut, son eau de cristallisation, absorbe en même temps de l'oxygène et émet des vapeurs de peroxyde d'osmium. Cette transformation en peroxyde n'est d'ailleurs jamais complète, même si l'on opère au rouge dans uu courant d'oxygène sec (Frémy).

L'air humide décompose rapidement l'osmiate de potassium, dès la température ordinaire, en dégageant du peroxyde d'osmium (Frémy).

L'osmiate de potassium est peu soluble dans l'eau froide (Frémy) ; la couleur de cette solution rappelle celle des dissolutions étendues des permanganates (Claus). Cette dissolution bleuit le tournesol ; elle se trouble à la longue avec formation d'un précipité noir, que l'on a envisagé successivement comme du bioxyde d'osmium hydraté (Frémy, Claus), ou de l'osmite de potassium (Eichler), et qui, d'après Moraht et Wischin, n'est autre que de l'acide osmique impur (Voir p. 62).

L'eau chaude dissout l'osmiate de potassium beaucoup mieux que l'eau froide; mais la décomposition dont il vient d'être question est alors rapide, surtout à l'ébullition (Frémy). D'après Claus (*Bull. phys. math. de l'Ac. de Saint-Pétersbourg*, t. III, p. 355 ; 1845), on peut néanmoins, en opérant rapidement, faire recristalliser l'osmiate, par refroidissement de sa solution chaude, sans qu'il éprouve de décomposition notable. Une longue ébullition, accompagnée d'une agitation constante du liquide par un courant d'hydrogène, permet au contraire de décomposer complètement cette solution (Moraht et Wischin, *loc. cit.*, p. 156).

D'après Frémy et Claus, cette décomposition serait accompagnée d'une mise en liberté de peroxyde d'osmium. Elle s'expliquerait dès lors par le dédoublement de l'osmiate de potassium en potasse et en deux oxydes d'osmium, l'un plus, l'autre moins oxygéné :

$$2OsO^4K^2 + 4H^2O = OsO^4 + OsO^2.2H^2O + 4KOH.$$

D'après Moraht et Wischin, au contraire, l'osmiate de potassium est simplement dédoublé en acide et base :

$$OsO^4K^2 + 2H^2O = OsO^4H^2 + 2KOH,$$

et le peroxyde d'osmium dont Frémy et Claus ont constaté la production provient simplement de la facile oxydabilité de l'acide osmique au contact de l'air et de l'eau. L'addition de petites quantités d'alcool au cours de la décomposition empêche complètement cette oxydation, et l'on ne perçoit plus alors aucune odeur de peroxyde (Moraht et Wischin, *loc. cit.*).

La décomposition par l'eau de l'osmiate de potassium est empêchée par la présence des alcalis en excès. Ceci résulte de la possibilité de préparer ce sel par ébullition d'une solution de peroxyde dans un excès d'alcali (Voir p. 65). Behrens a d'ailleurs vérifié directement la stabilité, même pendant une longue ébullition, d'une solution d'osmiate contenant un notable excès de potasse (Behrens, *Anal. qual. microchim.*, p. 148, dans l'*Encyclopédie chimique*, t. IV; 1893).

Cette décomposition est au contraire facilitée en liqueur acide. Tous les acides la provoquent, même les plus faibles, comme l'acide carbonique. C'est ainsi que Frémy employait l'acide sulfurique étendu, et Claus l'acide azotique très étendu (Voir p. 56), pour préparer la poudre noire qu'ils considéraient comme du bioxyde d'osmium hydraté.

Avec les acides forts, employés sans dilution préalable, la décomposition de l'osmiate de potassium se complique, par suite des réactions exercées par ces acides concentrés sur la poudre noire qui est le produit des réactions précédentes. L'acide sulfurique concentré dissout cette poudre (Voir p. 57) et détruit par conséquent l'osmiate de potassium sans précipitation (Frémy). L'acide chlorhydrique concentré le détruit également sans précipitation, en donnant, d'après Frémy, du chlorure de potassium, du chlorure osmique et du peroxyde d'osmium; résultat qui n'est pas en contradiction avec les observations de Moraht et Wischin relatives à l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide osmique (Voir pp. 34 et 62). L'acide azotique concentré décompose l'osmiate de potassium en l'oxydant, et, si l'on chauffe, la totalité de l'osmium s'élimine à l'état de peroxyde (Frémy).

L'acide sulfureux agit d'une façon toute spéciale sur l'osmiate de potassium. Il dégage d'abord du peroxyde d'osmium (Frémy), puis donne naissance à une matière bleu indigo, que Berzelius (*Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 279; 1829, et *Traité de Chimie*, trad. Hœfer et Esslinger, 2e éd. française, t. II, p. 407; 1846) et Frémy (*loc. cit.*, p. 520) considèrent comme un oxyde d'osmium, mais qui est en réalité le sulfite osmieux $SO^3Os$ (Claus, *Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 154; 1863). Si on le fait agir sur une solution d'osmiate préalablement additionnée d'un excès de potasse, on obtient un précipité d'un sel double peu soluble dans l'eau froide, le sulfite osmiopotassique (Frémy, *loc. cit.*, p. 521, et Claus, *Bull. phys.-math. de l'Ac. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 285; 1848).

L'hydrogène sulfuré décompose complètement l'osmiate en donnant du polysulfure de potassium et un dépôt de bisulfure d'osmium hydraté (Frémy, *loc. cit.*).

Le chlore oxyde l'osmiate de potassium en donnant du chlorure de potassium et du peroxyde d'osmium qui se dégage (Frémy, *loc. cit.*, p. 523).

L'ammoniaque décompose à froid l'osmiate de potassium sans dégagement gazeux; la liqueur perd sa couleur rose, devient d'un jaune brun et ne présente plus les caractères des osmiates. Au contact d'un excès de potasse, l'ammoniaque est chassée et l'osmiate se forme de nouveau. Le composé ammoniacal qui prend naissance dans ces circonstances n'a pu être isolé. Frémy (*loc. cit.*, p. 521) admet que c'est l'osmiamide $OsO^2(AzH^2)^2$ (Voir p. 112).

Le chlorure d'ammonium donne dans les solutions d'osmiate de potassium un précipité jaune cristallin, que Frémy (*loc. cit.*, p. 522) considérait comme une combinaison d'osmiamide et de sel ammoniac, et qui, d'après Gibbs (*Amer. Chem. Journ.*, t. III, p. 233; 1881) doit être considéré comme un chlorure d'osmyldiammonium (Voir p. 116). On obtient des combinaisons analogues, en traitant l'osmiate de potassium, en liqueur chlorhydrique, par des chlorures ammonio-métalliques : chlorure lutéocobaltique, chlorure de palladodiammonium, par exemple (Gibbs, *loc. cit.*, p. 239). Enfin les chlorhydrates d'alcaloïdes se comportent de la même façon ; ceux de morphine, de cinchonine, de strychnine, par exemple, donnent de la sorte des combinaisons, d'ailleurs peu stables et facilement décomposables avec mise en liberté de peroxyde d'osmium. En présence d'un excès d'acide chlorhydrique, ces combinaisons sont plus stables et fournissent alors des sels doubles avec les chlorures d'or et de platine (Gibbs, *loc. cit.*, p. 238).

L'alcool et l'éther ne dissolvent point l'osmiate de potassium (Frémy) et sont sans action chimique sur lui. Moraht et Wischin (*loc. cit.*, p. 162) ont vérifié qu'au contact de l'alcool absolu, même à chaud et même en agitant par un fort courant d'hydrogène, des cristaux de ce sel ne manifestent aucune trace de décomposition; une addition d'eau à ce mélange provoque immédiatement l'apparition d'un trouble et la formation d'un dépôt noir d'acide osmique.

D'après Frémy (*loc. cit.*, p. 523), certaines matières organiques, au contraire, réduiraient l'osmiate de potassium en mettant en liberté de l'osmium métallique.

Une réduction semblable, avec formation d'osmium métallique et de potasse caustique, résulte de l'action de l'hydrogène sur des cristaux d'osmiate de potassium chauffés au rouge sombre; il ne se produit pas, dans cette réduction, de combinaison d'hydrogène et d'osmium (Frémy, *loc. cit.*, p. 518).

**Composition.** — L'analyse de l'osmiate de potassium a été faite par Frémy (*loc. cit.*, p. 518), Claus (*Bull. phys.-math. de l'Ac. de Saint-Pétersbourg*, t. III, p. 355; 1845), Moraht et Wischin (*loc. cit.*, p. 155), sur des échantillons desséchés à 100° à l'abri de l'air.

| | CALCULÉ | | FRÉMY | CLAUS | | | | | MORAHT ET WISCHIN |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 51,73 | 52,2 | 51,57 | 51,80 | 51,68 | 51,65 | 51,65 | 51,62 |
| 2K | 78,2 | 21,18 | 20,5 | 21,13 | 21,73 | 21,73 | 21,13 | 21,28 | 21,26 |
| 4O (1) | 64,0 | 17,33 | » | 17,90 | 17,29 | 17,90 | 17,00 | 17,15 | » |
| $2H^2O$ (2) | 36,0 | 9,76 | 9,7 | » | » | » | » | » | 9,77 |
| $OsO^4K^2.2H^2O$ | 369,2 | 100,00 | » | » | » | » | » | » | » |
| $3O + H^2O$ (3) | 66,0 | 17,88 | 17,2 | » | » | » | » | » | » |
| 2O (4) | 32,0 | 8,67 | » | » | » | » | » | » | 8,82 |
| $3O - H^2O$ (5) | 30,0 | 8,12 | 9,3 | » | » | » | » | » | » |

(1) Déduit du poids d'eau que fournit la réduction du sel hydraté par l'hydrogène :

$$OsO^4K^2.2H^2O + 6H = Os + 2KOH + 4H^2O.$$

(2) Par la perte que subit le sel hydraté, chauffé au rouge dans un courant d'azote (Frémy) ; par le poids d'eau qu'il fournit, quand on le chauffe au rouge dans un courant de gaz carbonique (Moraht et Wischin) :

$$OsO^4K^2.2H^2O = OsO^4K^2 + 2H^2O.$$

(3) Par la perte que subit le sel hydraté par réduction dans l'hydrogène :

$$4H^2O - 6H = 3O + H^2O.$$

(4) Déduit du poids d'eau que fournit la réduction du sel anhydre par l'hydrogène :

$$OsO^4K^2 + 6H = Os + 2KOH + 2H^2O.$$

(5) Par la perte que subit le sel anhydre par réduction dans l'hydrogène :

$$2H^2O - 6H = 3O - H^2O.$$

## OSMIATE DE SODIUM

$OsO^4Na^2.xH^2O$

L'osmiate de sodium présente une grande analogie avec l'osmiate de potassium ; il se prépare de la même manière ; mais il ne paraît pas cristalliser aussi facilement.

Il est soluble dans l'eau, et sa dissolution est rose ; il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Tous les corps qui décomposent l'osmiate de potassium exercent une action semblable sur celui de sodium (Frémy, *loc. cit.*, p. 524).

## OSMIATES ALCALINO-TERREUX

Les osmiates de calcium, strontium, baryum, ainsi que ceux des métaux lourds (plomb, etc.) sont insolubles et peuvent être préparés par double décomposition. Ils sont peu stables, et se décomposent rapidement en donnant naissance à du peroxyde d'osmium et à du bioxyde d'osmium hydraté (Frémy, *loc. cit.*). Leur couleur est généralement noire ou brune (Claus, *Bull. phys.-math. de l'Ac. de Saint-Pétersbourg*, t. III, p. 358 ; 1845). Un seul de ces sels a été étudié et analysé : c'est l'osmiate de baryum.

## OSMIATE DE BARYUM

$OsO^4Ba.H^2O$

Ce sel s'obtient, soit par double décomposition entre l'osmiate de sodium et le chlorure de baryum (Frémy), soit en abandonnant pendant longtemps en vase clos une solution de peroxyde d'osmium, additionnée d'une solution chaude d'hydrate de baryum (Claus, *loc. cit.*, p. 357). Il se fait d'abord un précipité vert floconneux, qui se transforme peu à peu en houppes cristallines étoilées, formées de prismes noirs d'un éclat comparable à celui du diamant. Ces prismes sont insolubles dans l'eau.

L'osmiate de baryum cristallisé contient 1 molécule d'eau de cristallisation. Son analyse a été faite par Claus de la même façon que celle de l'osmiate de potassium.

| | CALCULÉ | | CLAUS | |
|---|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 46,54 | 46,95 | 46,54 |
| Ba | 137,4 | 33,48 | 33,28 | 33,36 |
| 4O | 64,0 | 15,59 | 15,52 | 15,40. |
| $H^2O$ | 18,0 | 4,39 | » | » |
| $OsO^4Ba.H^2O$ | 410,4 | 100,00 | » | » |

## PEROXYDE D'OSMIUM

$OsO^4$

Improprement appelé **acide osmique, acide perosmique** ; en effet, ce n'est point un acide (Claus, *Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 169 ; 1863).

Obtenu pour la première fois par Tennant (1804), qui a été conduit par son étude à la découverte de l'osmium.

### MODES DE PRODUCTION

Le peroxyde d'osmium, facile à reconnaître grâce à sa volatilité et à son odeur, prend naissance dans une foule de circonstances : on peut dire en général qu'il s'en produit toutes les fois que de l'osmium ou un de ses composés est soumis à une réaction oxydante.

On a vu, dans l'étude faite plus haut (Voir p. 12) des propriétés chimiques de l'osmium métallique, dans quels cas nombreux et variés ce métal se transforme en peroxyde. L'oxygène ou plus simplement l'air, dès la température ordinaire si le métal est finement divisé, à haute température s'il est à l'état compact, produisent facilement cette transformation (Vauquelin, Berzelius, H. Sainte-Claire Deville et H. Debray). L'oxygène naissant, tel qu'il se produit au pôle positif d'un voltamètre, la produit également (Wœhler). La vapeur d'eau à haute température paraît agir de même (Claus). Les alcalis fondus, surtout s'ils sont mélangés avec des oxydants (azotates ou bioxydes alcalius ou alcalino-terreux) attaquent l'osmium au rouge sombre ; la masse alcaline obtenue, dissoute dans l'eau, dégage du peroxyde d'osmium lorsqu'on la fait bouillir, soit avec un excès d'acide, soit même seule (Claus, *loc cit.*, p. 169). Enfin les acides oxydants (acide azotique, eau régale, acide sulfurique, bisulfates alcalins) attaquent également l'osmium divisé, surtout sous l'action de la chaleur, en donnant du peroxyde d'osmium qui distille (Berzelius).

Les mêmes réactions oxydantes fournissent encore du peroxyde d'osmium, si on les applique, non plus à l'osmium métallique, mais à son alliage naturel, l'osmiure d'iridium ; l'attaque de ce corps étaut plus ou moins facile suivant la nature de l'oxydant employé, et surtout suivant l'état de division de l'osmiure. On a vu, dans le paragraphe consacré à l'extraction de l'osmium (Voir p. 5), l'application de ces réactions à la préparation directe du peroxyde d'osmium à partir des minerais de ce métal.

Enfin la plupart des combinaisons de l'osmium, soumises aux mêmes réactions oxydantes, fournissent également du peroxyde d'osmium. Par exemple, tous les chlorures, oxydes, chlorosels et oxysels de l'osmium, chauffés avec de l'acide azotique, sont transformés en peroxyde qui distille : fait déjà cité à propos de chacun de ces corps. Les solutions alcalines des oxysels de l'osmium, ou les mélanges obtenus en mettant en suspension un oxyde inférieur de l'osmium dans un excès d'alcali, donnent lieu, lorsqu'on les fait traverser par un courant de chlore, à une distillation de peroxyde d'osmium, sans qu'il soit nécessaire de chauffer ; la chaleur dégagée dans la réaction suffit à provoquer cette distillation, qui s'effectue alors que le mélange contient encore beaucoup d'alcali libre (Claus, *Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 170 ; 1863). Enfin l'oxygène ou l'air, surtout à chaud, agit lentement sur les oxydes et oxysels de l'osmium pour donner du peroxyde, à tel point que, dans des analyses précises, on a des pertes sensibles d'osmium si l'on effectue la dessiccation de ces corps à 100° dans l'air (Moraht et Wischin, *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. III, p. 155 ; 1893). La production de peroxyde qui accompagne la décomposition des solutions bouillantes de chloroosmiates ou d'osmiates (Voir pp. 37 et 66) paraît devoir être attribuée aussi à l'action oxydante de l'air (Moraht et Wischin, *loc. cit.*, p. 156).

## PRÉPARATION

En dehors des méthodes directes de préparation à partir de l'osmiure d'iridium, qui ont été brièvement indiquées plus haut (Voir p. 5), la préparation du peroxyde d'osmium s'effectue principalement par les deux méthodes suivantes :

1° On chauffe au rouge sombre de l'osmium métallique dans un tube de verre parcouru par un lent courant d'oxygène. L'osmium se transforme en peroxyde, qui va se déposer, sous la forme d'une masse cristalline en partie fondue, dans une région refroidie du tube. Quant le courant gazeux n'est pas très vif, il n'entraîne pas au-delà de cette région plus de 2 à 3 p. 100 de peroxyde ; on reçoit le peroxyde ainsi entraîné dans une solution alcaline, qui l'absorbe (Berzelius, *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 274 ; 1829).

2° On chauffe, dans une cornue communiquant avec un récipient bien refroidi, de l'osmiate de potassium avec de l'acide azotique. Tout l'osmium contenu dans ce sel se dégage à l'état de peroxyde, en même temps que de l'acide azotique et des vapeurs nitreuses (Frémy). Le mélange recueilli dans le récipient est saturé par de la potasse caustique jusqu'à réaction faiblement alcaline, et la solution obtenue est soumise à une nouvelle distillation que l'on arrête lorsque le volume a été réduit d'un tiers environ : on a, à ce moment, dans le récipient bien refroidi, du peroxyde d'osmium très pur, en partie à l'état de solution concentrée, en partie à l'état de cristaux notablement plus beaux et plus gros que ceux que l'on peut obtenir par d'autres procédés. Ces opérations peuvent être faites sans danger, pourvu que l'on ait à portée de la main une solution d'hydrogène sulfuré, dont on aspirera l'odeur de temps en temps (Claus, *loc. cit.*, p. 173).

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le peroxyde d'osmium obtenu par les méthodes qui précèdent forme, après fusion et solidification, une masse cristalline, blanche ou d'un blanc jaunâtre, transparente et très brillante (Vauquelin, *Ann. de Chim.*, t. LXXXIX, p. 246 ; 1814). Obtenu par sublimation, il forme des aiguilles incolores, flexibles comme la cire, transparentes et brillantes, qui paraissent appartenir au système clinorhombique (Mallet, *Amer. Journ. of Sc.*, 2e série, t. XXIX, p. 50 ; 1860).

Il fond plus facilement que la cire, en donnant un liquide huileux (Vauquelin, *loc. cit.*). D'après Svanberg (*Oefversigt Akad. Förhand*, t. III, p. 36 ; 1846), son point de fusion est voisin de 40° ; il ne se solidifie, au contact d'un germe cristallin, que lorsque sa température s'est abaissée à 39°,33. Cette solidification est accompagnée d'une notable diminution de volume.

Il bout, sans décomposition, vers 100° (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Ann. des Mines*, 5e série, t. XVI, p. 21 ; 1859) ; mais il émet des vapeurs à température beaucoup plus basse. Enfermé dans un tube abandonné à la température ordinaire, il se déplace en se sublimant en aiguilles, par l'effet des

petites différences de température qui peuvent exister entre les différentes régions du tube (Wœhler, *Pogg. Ann.*, t. XXXI, p. 164; 1834). La densité de sa vapeur a été déterminée par H. Sainte-Claire Deville et H. Debray (*loc. cit.*, p. 22) par la méthode de Dumas. Du peroxyde pur et sec, préparé par grillage de l'osmium pur, a été introduit dans un ballon à long col plein d'air sec et pesé; on a étiré le col du ballon et coupé avec précautions les parties inutiles que l'on a remises sur la balance. Le ballon a été ensuite chauffé au bain d'huile, et l'opération terminée à la façon habituelle. Deux mesures ont été faites, à des températures assez éloignées du point d'ébullition pour que l'on n'eût pas à craindre de trouver une densité anormale, et assez écartées l'une de l'autre pour que la concordance des résultats obtenus pût prouver que cette condition était bien réalisée. En voici les données et les résultats :

| | I | II |
|---|---|---|
| Température de la balance....... | 19°,0 | 19°,5 |
| Pression au moment de la tare... | 764mm,55 à 16° | 762mm,5 à 17°,5 |
| Pression au moment de la fermeture du ballon..................... | 764mm,55 à 16° | 762mm,2 à 17°,5 |
| Température du bain d'huile..... | 245°,2 | 285°,0 |
| Température du bain d'huile corrigée......................... | 246°,0 | 286°,0 |
| Excès de poids.................. | 1gr,453 | 0gr,977 |
| Air restant...................... | 0cc | 1cc |
| Volume du ballon................ | 299cc | 220cc |
| Poids du litre.................... | 11gr,48 | 11gr,47 |
| Densité de vapeur............... | 8,89 | 8,88 |

On a donc, en vertu de ces deux expériences très concordantes,

$$D = 8,88,$$

d'où l'on déduit la masse moléculaire :

$$M = 8,88 \times 28,74 = 255,2.$$

La masse moléculaire théorique ($Os = 191$; $O = 16$) est :

$$OsO^4 = 255.$$

Le peroxyde d'osmium est fort soluble dans l'eau (Tennant, Vauquelin), mais il ne s'y dissout que très lentement; on peut le maintenir longtemps fondu sous l'eau avant que sa dissolution ne soit complète (Berzelius). Sa solution aqueuse est incolore ou faiblement colorée en jaune (Berzelius).

Il est également très soluble dans l'alcool et dans l'éther, en donnant des solutions incolores; mais ces solutions s'altèrent en quelques heures, par suite d'un phénomène de réduction dont il sera question plus loin (Berzelius).

Sa saveur est extrêmement forte et caustique; elle a quelque analogie avec celle des huiles volatiles, et particulièrement de l'huile de girofle (Vauquelin). D'après Claus, elle rappelle plutôt le goût du poivre.

Son odeur est insupportable (Vauquelin), extrêmement âcre et pénétrante; elle rappelle celle du chlorure de soufre. Sa vapeur attaque les organes olfactifs

et respiratoires, et produit, même en très petite quantité, une sensation brûlante sur les yeux. A la suite de la préparation des 25 kilogrammes d'iridium pur nécessaires pour la confection des mètres et kilogrammes étalons en platine iridié, préparation dont les résidus ont fourni $8^{kg},200$ d'osmium pur, H. Sainte-Claire Deville a décrit ainsi les principaux phénomènes produits sur lui-même et sur ses collaborateurs par l'absorption fréquente de vapeurs de peroxyde d'osmium (*Comptes Rendus*, t. LXXVIII, p. 1509; 1874) :

« Le peroxyde d'osmium est une matière très dangereuse, capable de produire sur les personnes exposées à son action des effets toxiques extrêmement variés. Ainsi M. Debray a eu les yeux attaqués par ses émanations (Voir p. 13); M. Clément a été, pendant tout le cours du travail, très souffrant d'une éruption cutanée, qui n'a cessé qu'après la cessation de l'influence exercée par le peroxyde d'osmium et une médication où les bains sulfureux ont produit un excellent effet. Pour moi, j'ai observé des phénomènes asthmatiques très fatigants, avec des dyspnées et les angoisses qui les accompagnent. Les phénomènes généraux produits par le peroxyde d'osmium, si facilement réductible, nous portent à croire que l'acide osmique, découvert par M. Frémy, est la matière qui introduit l'osmium dans les liquides de l'économie. »

D'après Claus (*Bull. phys.-math. de l'Ac. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 286; 1848), on peut se protéger contre les effets irritants et toxiques des vapeurs de peroxyde d'osmium, en employant comme contre-poison l'hydrogène sulfuré. Des inhalations de ce gaz font disparaître immédiatement et complètement l'irritation la plus vive, à la condition cependant qu'elles soient faites immédiatement après l'intoxication; l'action de l'hydrogène sulfuré serait beaucoup moins efficace, si elle était plus tardive.

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Au point de vue chimique, la propriété fondamentale du peroxyde d'osmium est la facilité avec laquelle il perd de l'oxygène dans un grand nombre de circonstances, en laissant un résidu, soit d'osmium métallique, soit d'un oxyde inférieur.

**Action de la chaleur.** — L'action de la chaleur seule est-elle suffisante pour produire une telle décomposition? C'est là un point qui n'a pas encore été éclairci.

Tout au moins, il est certain que le peroxyde d'osmium ne subit point, sous l'action de la chaleur, une décomposition explosive analogue à celle qui, aux environs de 109°, dédouble le peroxyde de ruthénium $RuO^4$ en bioxyde et oxygène. Les expériences citées plus haut, dans lesquelles H. Sainte-Claire Deville et H. Debray ont porté jusqu'à 286° de la vapeur de peroxyde en vue de la détermination de sa densité, ont montré que cette vapeur est parfaitement stable jusqu'à cette température; dans ces expériences, en effet, aucune décomposition n'a eu lieu, tout ce qui reste dans le ballon refroidi étant du peroxyde cristallin ou gazeux (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *loc. cit.*, p. 23). De plus, l'identité des nombres trouvés pour la densité gazeuse à 246° et

286° montre qu'il n'a pu se produire aucun phénomène de dissociation en deux composants gazeux.

Au-dessus de 286°, la formation facile du peroxyde d'osmium, à toute température, lorsque de l'osmium suffisamment divisé est chauffé dans un courant d'oxygène ou simplement en présence de l'air, tendrait à faire croire que la vapeur de ce corps continue à être parfaitement stable, même aux températures les plus élevées. Mais ce n'est pas là une preuve absolue. « De ce fait que l'osmium se volatilise très rapidement dans la flamme du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène, en donnant du peroxyde d'osmium, on ne doit pas conclure que ce peroxyde est indécomposable par la chaleur. Il se réduirait dans l'intérieur de la flamme, en sesquioxyde d'osmium, cristallisable en lamelles jaunes d'or, que nous avons fait connaître, que le résultat final serait toujours le même : cet oxyde, arrivant à l'air dans une région plus froide, s'y transformerait en peroxyde » (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Comptes Rendus*, t. LXXXVII, p. 442 ; 1878).

**Action des réducteurs ; voie sèche.** — Le peroxyde d'osmium se volatilise dans le gaz hydrogène sans éprouver de réduction. Mais quand on fait passer ce mélange dans un tube de verre chauffé au rouge sur une petite portion de sa longueur, une sorte de combustion se produit, sans explosion ; il se fait de l'eau et de l'osmium métallique, qui forme dans le tube un anneau compact (Berzelius, *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, pp. 259 et 275 ; 1829).

Le charbon réduit également le peroxyde d'osmium par voie sèche en donnant de l'osmium métallique. H. Sainte-Claire Deville et H. Debray ont obtenu ce métal à l'état cristallisé, en faisant passer des vapeurs de peroxyde pur, entraînées par un courant d'azote, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, dont la paroi interne avait été recouverte, au moyen de vapeur de benzine, d'une couche de charbon pur (*Comptes Rendus*, t. LXXXII, p. 1077 ; 1876). Projeté sur des charbons ardents, le peroxyde d'osmium est réduit avec détonation (Berzelius, *Traité de Chimie*, trad. Hœfer et Esslinger, 2e éd. française, t. II, p. 405 ; 1846).

Dans l'expérience qui vient d'être décrite, H. Sainte-Claire Deville et H. Debray ont observé la production, dans les régions du tube où un excès de vapeur de peroxyde se trouve au contact du métal déjà déposé, d'écailles jaune d'or ou rouge cuivre, tout à fait inaltérables à l'air, et correspondant à la composition d'un sesquioxyde d'osmium anhydre $Os^2O^3$. La réaction qui a donné naissance à ces écailles peut être considérée comme une réduction partielle du peroxyde par l'osmium métallique, et doit, par suite, être rapprochée des précédentes.

L'oxyde de carbone se comporte comme l'hydrogène vis-à-vis du peroxyde d'osmium. Un mélange de ce gaz (qui peut sans inconvénient être lui-même mélangé de gaz carbonique, tel qu'on l'obtient au moyen de l'acide oxalique) et de vapeur de peroxyde, passant dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, abandonne une poudre noire d'osmium amorphe (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *loc. cit.*).

Les gaz réducteurs qui forment la partie intérieure de la flamme de l'alcool ou du gaz d'éclairage paraissent donner lieu à un phénomène de réduction

analogue, comme le montre l'expérience suivante, due à Berzelius. Si l'on met un peu d'osmium sur le bord d'une lame de platine et qu'on chauffe cet endroit au bord extérieur de la flamme d'une lampe à alcool, la flamme devient éclatante au-dessus de la feuille, comme le serait celle du gaz oléfiant. Ce phénomène tient à ce que le peroxyde résultant de la combustion du métal est réduit par les gaz hydrocarbonés de la flamme, avec mise en liberté de charbon et d'osmium, qui sont portés à l'incandescence dans l'intérieur de la flamme, avant d'aller brûler dans sa couche extérieure. L'éclat de la flamme persiste aussi longtemps qu'il reste une trace d'osmium; de là résulte un moyen fort commode pour découvrir la présence de l'osmium dans les métaux qui accompagnent le platine (Berzelius, *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 275; 1829; et *Traité de Chimie*, trad. Hœfer et Esslinger, 2e éd. française, t. II, p. 401; 1846).

**Action des réducteurs; voie humide.** — La plupart des corps réducteurs réagissent sur les solutions aqueuses de peroxyde d'osmium, en lui enlevant de l'oxygène et en précipitant l'osmium à l'état de poudres de couleur foncée, constituées soit par de l'osmium métallique, soit par un oxyde inférieur, en général cet hydrate normal de bioxyde d'osmium $OsO^2,2H^2O$ qui doit, au moins dans certains cas, être considéré plutôt comme l'acide osmique $OsO^4H^2$ (Voir p. 63). Dans l'exposé que nous allons faire de ces réactions de réduction, cette rectification possible de formule devra être sous-entendue toutes les fois qu'il sera questiou du bioxyde d'osmium.

L'hydrogène, qui réduit à haute température la vapeur de peroxyde d'osmium, n'a sensiblement pas d'action sur les solutions aqueuses de ce corps. Même sous l'influence prolongée de la lumière solaire, il n'a fourni que des traces de réduction après plusieurs semaines de contact à la température ordinaire (Phillips, *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. VI, p. 231; 1894).

Au coutraire, tous les métaux, jusque et y compris l'argent, les métaux précieux étant seuls exceptés, réduisent les solutions aqueuses de peroxyde d'osmium avec mise en liberté d'osmium métallique (Tennant, *Phil. Trans.*, t. XCIV, p. 411; 1804, — Fischer, *Pogg. Ann.*, t. XII, p. 499; 1828). Le métal ainsi obtenu est pur, pourvu que la liqueur soit acide (Berzelius, *loc. cit.*, p. 406). Avec le zinc, le fer, l'étain et le cadmium, le métal réduit forme une poudre noire, parfois teintée de bleu ou de rouge, qui reste en suspension dans le liquide et lui communique une teinte bleue (Fischer). C'est ainsi que Vauquelin (Voir p. 7) employait le zinc en liqueur chlorhydrique pour préparer l'osmium métallique à partir de la dissolution de son peroxyde. Avec le mercure, le métal déplacé forme un amalgame, duquel il peut être libéré par l'action de la chaleur dans un courant d'hydrogène (Tennant, Berzelius; voir p. 7). L'argent, le cuivre, le bismuth, le plomb se recouvrent d'une couche adhérente d'osmium, qui les colore d'abord des couleurs des lames minces, puis les noircit, la liqueur restant parfaitement incolore et limpide. Avec le plomb, la réaction est très incomplète, et il se précipite de temps en temps une poudre blanche. L'argent, au contraire, fournit ces dépôts colorés avec une facilité tout à fait particulière, ce qui en fait un réactif très sensible de l'osmium; des solutions de

peroxyde, assez diluées pour n'avoir sensiblement plus d'odeur, donnent encore à une lame d'argent ces colorations caractéristiques. Elles sont dues vraisemblablement à un alliage très intime d'osmium et d'argent, car la chaleur seule est impuissante à les faire disparaître. L'argent ainsi coloré devient blanc lorsqu'on le chauffe au-dessous du rouge; il reprend ses colorations primitives dans la flamme réductrice du chalumeau (Fischer, *loc. cit.*).

Parmi les métalloïdes susceptibles de jouer, dès la température ordinaire, un rôle réducteur, le phosphore et l'antimoine se comportent comme les métaux précédents; au contact d'une solution aqueuse de peroxyde d'osmium, ils se recouvrent d'un dépôt noir, vraisemblablement constitué par de l'osmium métallique. Au contraire, le soufre et le sélénium sont sans action (Fischer, *loc. cit.*, p. 504).

La plupart des composés minéraux doués de propriétés réductrices sont oxydés de même par le peroxyde d'osmium. Le sulfate ferreux est transformé en sulfate ferrique basique, avec dépôt d'une poudre noire, qui est vraisemblablement du bioxyde d'osmium hydraté. Le chlorure stanneux fournit de même un précipité brun, soluble dans l'acide chlorhydrique, en donnant une liqueur brune (H. Rose, *Traité de Chimie analytique*, édition française originale, t. I, p. 220; 1859). Le gaz sulfureux, en se dissolvant dans une solution aqueuse de peroxyde, la colore successivement en jaune, en brun, puis en vert, puis enfin en bleu indigo (Berzelius, *Ann. de Chimie et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 279; 1829, et *Traité de Chimie*, trad. Hœfer et Esslinger, 2e éd. française, t. II, p. 407; 1846) : elle contient alors, avec de l'acide sulfurique, un dérivé du protoxyde d'osmium, le sulfite osmieux $SO^3Os$ (Claus, *Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 154; 1863). L'azotite de potassium réduit lentement les solutions alcalines de peroxyde, en passant à l'état d'azotate et en donnant de l'osmiate de potassium, dont cette réaction constitue une méthode de préparation (Frémy; voir p. 64). Avec l'iodure de potassium, les solutions aqueuses de peroxyde mettent de l'iode en liberté (Claus, *loc. cit.*, p. 171); l'acide chlorhydrique est au contraire sans action, même à chaud (Claus, *Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. I, p. 116 ; 1860). L'ammoniaque enfin est oxydée par le peroxyde d'osmium en donnant, suivant les circonstances, deux produits différents. Employée en excès, elle fournit une liqueur foncée, dégageant de l'azote avec une légère effervescence, et qui abandonne une poudre brune, insoluble dans l'eau (Berzelius, *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XLII, p. 192; 1829, et *Traité de Chimie*, trad. Hœfer et Esslinger, 2e éd. française, t. II, p. 403; 1846). Cette poudre, que Berzelius considérait comme une combinaison d'ammoniac et de sesquioxyde d'osmium, est, d'après Claus (*Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. III, p. 172; 1863), une base ammoniométallique dérivée du bioxyde d'osmium (Voir p. 112), qui prend naissance conformément à l'équation (1) :

$$3OsO^4 + 10AzH^3 = 3OsO(AzH^3)^2(OH)^2 + 2Az^2 + 3H^2O.$$

(1) Claus a trouvé en effet, pour le rapport du poids de la base précipitée au poids de l'azote dégagé, la valeur $\frac{2,36}{0,163}$ ; le rapport calculé d'après l'équation ci-dessus est $\frac{2,40}{0,163}$.

En présence de potasse, au contraire, l'action de l'ammoniaque donne un produit tout différent, l'osmiamate de potassium (Voir p. 94), découvert par Fritzsche et Struve (*Bull. phys.-math. de l'Ac. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 81; 1846), et dont la formule, rectifiée par A. Joly (*Comptes Rendus*, t. CXII, p. 1442; 1891) correspond à l'équation de formation suivante :

$$OsO^4 + AzH^3 + KOH = OsO(AzO)OK + 2H^2O.$$

Dans les deux cas, on le voit, l'ammoniaque, en réduisant le peroxyde d'osmium, le ramène au degré d'oxydation qui correspond au bioxyde, de telle sorte que l'on peut admettre que cette réduction s'effectue suivant l'équation schématique

$$3OsO^4 + 4AzH^3 = 3OsO^2 + 2Az^2 + 6H^2O,$$

que compliquent ensuite des réactions secondaires (Claus, *loc. cit.*, p. 171).

La plupart des matières organiques réduisent les solutions aqueuses de peroxyde d'osmium, lentement à froid, plus rapidement à chaud. Dans ces réactions, dont plusieurs ont été étudiées par Butlerow (*Bull. phys. math. de l'Ac. de Saint-Pétersbourg*, t. X, p. 177; 1852) et par Phillips (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. VI, p. 238; 1894), ces matières sont, en général, fortement oxydées; elles passent souvent à l'état d'acide oxalique ou même de gaz carbonique, après avoir donné naissance à des produits intermédiaires plus difficiles à isoler et à reconnaître. Quant au peroxyde, il est ramené à l'état de poudres noires, passant à travers les filtres, et qu'on ne peut recueillir par filtration qu'en ajoutant de l'ammoniaque au mélange; ces poudres paraissent être, suivant le cas, du bioxyde d'osmium ou de l'osmium métallique.

Parmi les carbures d'hydrogène, les principaux carbures éthyléniques et acétyléniques ont été étudiés par Phillips au point de vue dont il s'agit; l'éthylène et ses principaux homologues, propylène et isobutylène (Phillips, *loc. cit.*, p. 238), l'acétylène et l'allylène (*loc. cit.*, p. 241) donnent lieu à une réduction rapide, fournissant une poudre noire qui n'a point été analysée. Au contraire, le triméthylène (*loc. cit.*, p. 240) est sans action. L'oxyde de carbone (*loc. cit.*, p. 244), l'oxysulfure de carbone (*loc. cit.*, p. 247), le sulfure de méthyle et le mercaptan méthylique (*loc. cit.*, p. 250) fournissent aussi, assez rapidement, des précipités noirs de composition inconnue. L'action de l'acide formique a été mieux étudiée ; employé à chaud, il précipite rapidement la totalité de l'osmium sous forme d'une poudre d'un noir bleuâtre. Cette poudre, chauffée dans un courant d'hydrogène, ne fournit pas d'eau; c'est donc de l'osmium métallique (Dœbereiner, *Lieb. Ann.*, t. XIV, p. 17; 1835). Cette réaction, qui se produit tout aussi bien en liqueur alcaline qu'en liqueur acide, est applicable à la préparation de ce métal à partir de son peroxyde (Voir p. 7). Les dissolutions du peroxyde dans l'alcool ou dans l'éther s'altèrent spontanément, dès la température ordinaire, et vingt-quatre heures suffisent pour que tout l'osmium soit précipité sous forme de poudre noire (Berzelius, *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 274; 1829, et *Traité de Chimie*, trad. Hœfer et Esslinger, 2e éd. fran-

çaise, t. II, p. 405; 1846). D'après Claus (*loc. cit.*, p. 171), cette poudre serait du bioxyde d'osmium hydraté, l'alcool passant d'ailleurs à l'état d'aldéhyde et d'acide acétique. Mais cette réduction n'a plus lieu en liqueur aqueuse; soit que l'on étende d'eau la dissolution alcoolique, soit que l'on verse de l'éther dans la dissolution aqueuse, le peroxyde reste inaltéré (Berzelius, *loc. cit.*). Il est réduit au contraire par l'alcool en liqueur alcaline, mais en donnant un produit différent, l'osmiate de potassium, que l'on prépare par ce moyen (Frémy; voir p. 64). Les matières grasses, le suif, les huiles et les corps analogues, réduisent le peroxyde; au contact de sa vapeur, ils noircissent en quelques heures (Berzelius, *loc. cit.*, p. 275). Les hydrates de carbone (sucre de canne, amidon, fécule) sont sans action, à froid, sur les solutious aqueuses de peroxyde; mais, entre 30° et 60°, la réduction a lieu, fournissant, avec un dépôt noir de bioxyde d'osmium hydraté, une liqueur très acide qui contient de l'acide formique et de l'acide oxalique (Butlerow, *loc. cit.*, p. 180). La gomme arabique se comporte de même; parmi les produits de son oxydation, on trouve, en outre, de l'acide acétique (Butlerow, *loc. cit.*, p. 182). L'acide urique est facilement oxydé, en donnant principalement de l'urée et de l'acide oxalique, probablement aussi de l'alloxane et de l'allantoïne (Butlerow, *loc. cit.*, p. 184). L'indigo sublimé agit à peine; mais l'indigo précipité fournit assez rapidement de l'isatine et de l'acide oxalique (Butlerow, *loc. cit.*, p. 183); sa solution est décolorée (Claus, *loc. cit.*, p. 171). La salicine, sous l'action de la chaleur, donne de l'acide salicylique et de l'acide oxalique (Claus, *loc. cit.*, p. 183). Le tannin donne d'abord une coloration pourpre, puis une liqueur opaque bleu foncé (Tennant), en même temps que l'odeur du peroxyde disparaît complètement; il semble se faire là une combinaison de tannin et de peroxyde, que l'on peut isoler, sans décomposition apparente, en évaporant à sec; c'est une masse amorphe, brillante, soluble, de couleur bleu foncé. Ce n'est qu'en dissolvant cette masse dans un grand excès de la solution de peroxyde, que l'on voit la réduction se produire et le liquide se troubler par suite de la mise en liberté de bioxyde hydraté. Il se fait priucipalement de l'acide oxalique, et peut-être aussi de l'acide subérique (Butlerow, *loc. cit.*, p. 182). Enfin diverses autres matières organiques donnent lieu, dans les mêmes conditions, à des réactions moins nettes, mais qui dénotent encore un commencement de réduction : le térébenthène, donnant, dès la température ordinaire, une résine amorphe; la mannite, donnant seulement, même à chaud et après plusieurs heures, une coloration brune; la glycérine, donnant de même une liqueur couleur d'améthyste, qui devient bleu saphir par addition d'ammoniaque (Butlerow, *loc. cit.*, p. 185).

**Action de l'hydrogène sulfuré.** — Dans toutes les réactions qui viennent d'être citées, le peroxyde d'osmium subit une réduction totale ou partielle, et fournit soit de l'osmium métallique, soit des produits correspondant à des degrés inférieurs d'oxydation. A côté de ces phénomènes de réduction, qui constituent les plus importantes des propriétés chimiques de ce peroxyde, il convient de citer quelques réactions dans lesquelles sa transformation fournit, au contraire, des produits de même constitution, Ce sont en particulier celles auxquelles donne lieu l'action de l'hydrogène sulfuré sur sa solution aqueuse. Si celle-ci ne con-

tient pas d'acide libre, l'hydrogène sulfuré y donne un précipité contenant environ 3 atomes de soufre par atome de métal, et qui paraît être un oxysulfure d'osmium. En présence d'acide chlorhydrique, au contraire, le précipité obtenu est le persulfure d'osmium $OsS^4$ (Claus, *Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. I, p. 119; 1860). Ces précipités sont d'une couleur noire tirant un peu sur le brun; un excès d'acide est nécessaire pour les rassembler et éclaircir la liqueur, qui est alors parfaitement incolore (Berzelius, *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 283; 1829, et *Traité de Chimie*, trad. Hœfer et Esslinger, 2e éd. française, t. II, p. 408; 1846).

## COMPOSITION

La composition du peroxyde d'osmium a été déterminée par voie synthétique par Berzelius (*Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 277; 1829) et par Frémy (*Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. XII, p. 515; 1844); l'un et l'autre ont, dans ce but, pesé le peroxyde fourni par la combustion d'un poids connu d'osmium métallique dans un courant d'oxygène.

| | CALCULÉ | | BERZELIUS | FRÉMY |
|---|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 74,90 | 75,29 | 75,72 |
| 4O | 64,0 | 25,10 | » | » |
| $OsO^4$ | 255,0 | 100,00 | » | » |

Le peroxyde d'osmium n'est point un anhydride d'acide (Claus, *Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 169; 1863). En effet sa saveur est poivrée, et nullement acide (Claus); sa solution aqueuse n'est pas conductrice de l'électricité (Bleekerode, *Proc. Roy. Soc. London*, t. XXV, p. 322; 1877); elle ne rougit point les infusions végétales bleues, et particulièrement le tournesol (Tennant); elle ne rougit pas non plus les solutions jaunes de chromate neutre de potassium (Frenkel, *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. I, p. 238; 1892). Enfin elle ne s'unit pas aux alcalis pour former des sels; si en effet on la porte à l'ébullition après addition d'un excès d'alcali, la majeure partie du peroxyde qu'elle renferme est éliminée par distillation (Claus, *loc. cit.*).

## APPLICATIONS

Le peroxyde d'osmium a reçu d'importantes applications en micrographie. Sous le nom impropre « d'acide osmique », il a été introduit dans la technique histologique par Max Schultze (*Wirchow's Archiven*, année 1865, p. 132), et il y rend de multiples services.

C'est un réactif fixateur de premier ordre : au contact de sa vapeur ou de sa solution étendue (à 5, 2, 1, ou même 0,1 p. 100), les éléments anatomiques sont immobilisés tels qu'ils apparaissent à l'état vivant au moment même où s'est produite l'action du réactif. C'est ainsi que l'on peut, au moyen de sa vapeur, fixer les modifications que l'on a produites sur les éléments ou les tissus ; la cornée d'une grenouille, par exemple, dont on a rendu apparents les noyaux ou les cellules, laisse voir, après fixation, ces noyaux ou ces cellules tels qu'ils apparaissaient dans les membranes immédiatement auparavant (Ranvier, *Traité technique d'histologie*, 2e éd., p. 77 ; 1889). Les éléments les plus délicats de l'organisme, par exemple les cônes et les bâtonnets de la rétine, les cellules lymphatiques en pleine activité amiboïde, sont si bien fixés par le peroxyde d'osmium que l'eau ne modifie plus leur forme. La gélatine, gonflée dans l'eau froide, qui se dissout si complètement sous l'influence de la chaleur, résiste à l'ébullition prolongée, si elle a été traitée préalablement par ce peroxyde (Ranvier, *Comptes Rendus*, t. CV, p. 148 ; 1887).

En même temps qu'il fixe les tissus dans leur forme, le peroxyde d'osmium, surtout lorsqu'on l'emploie à l'état de solution, les durcit, c'est-à-dire leur donne une consistance assez grande pour que l'on puisse y pratiquer des coupes microscopiques (Ranvier, *Traité technique d'histologie*, p. 76).

Enfin le peroxyde d'osmium est un réactif colorant d'une grande puissance. Il colore en noir la goutte graisseuse des cellules adipeuses, la myéline des tubes nerveux, le membre externe des cônes et des bâtonnets de la rétine, la couche cornée de l'épiderme. Il donne seulement une teinte brune plus ou moins accusée au protoplasma des cellules, aux globules rouges du sang, aux granulations ou gouttelettes d'éléidine, au zymogène du pancréas et autres glandes, au nucléole de quelques cellules. Il ne colore pas du tout le mucigène des cellules caliciformes. Il ne colore pas davantage les vacuoles que ces cellules contiennent, pas plus que les autres vacuoles en général, celles des globules rouges du sang des batraciens, par exemple (Ranvier, *Comptes Rendus*, t. CV, p. 146 ; 1887).

---

# COMBINAISONS DE L'OSMIUM AVEC LE SOUFRE

## SULFURES D'OSMIUM

Il a été décrit trois sulfures d'osmium :

| | |
|---|---|
| Le bisulfure d'osmium | $OsS^2$ |
| Le sulfure hypoosmique | $Os^2S^3$ |
| Le persulfure d'osmium | $OsS^4$, |

parmi lesquels le second seul paraît pouvoir s'obtenir par synthèse directe.

Il convient d'en rapprocher plusieurs oxysulfures, obtenus dans diverses réactions, et dont l'existence, en tant que combinaisons bien définies, ne paraît pas très certaine.

## BISULFURE D'OSMIUM

$OsS^2$

L'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions des chloroosmiates fournit, lentement à froid, plus rapidement à chaud, une coloration brune, puis un précipité brun foncé, qui, après dessiccation, est noir, insoluble dans l'eau, les alcalis et les carbonates alcalins (Berzelius, *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 283; 1829). Le même précipité s'obtient par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution d'osmiate de potassium (Frémy, *Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. XII, p. 521; 1844). Il n'a point été analysé; Berzelius le considère comme le bisulfure d'osmium, Frémy comme le bisulfure d'osmium hydraté.

Un produit paraissant correspondre à la même formule $OsS^2$ a été obtenu par Moraht et Wischin (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. III, p. 165; 1893). Il s'obtient, par voie sèche, lorsqu'on chauffe dans un courant d'hydrogène sulfuré parfaitement sec l'oxysulfure $OsO^3(SH)^2$ signalé par ces mêmes auteurs (Voir plus bas, p. 87).

Une réaction vive se produit, avec incandescence ; de l'eau se dépose dans les parties froides du tube, et il reste un résidu noir qui est vraisemblablement le bisulfure $OsS^2$ formé d'après l'équation :

$$Os^2O^3(SH)^2 + 2H^2S = 2OsS^2 + 3H^2O.$$

D'après Moraht et Wischin, l'analyse confirme cette conclusion. Mais il faut ajouter que les données analytiques qu'ils citent à l'appui de leur affirmation ne sont rien moins que probantes ; car elles concordent non avec la formule $OsS^2$, mais avec la formule OsS :

| | Calculé pour $OsS^2$ | | | Calculé pour OsS | | Moraht et Wischin |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Os............... | 191,0 | 74,84 | Os. ............ | 191,0 | 85,61 | 85,73 |
| 2S............... | 64,2 | 25,16 | S............... | 32,1 | 14,39 | 14,35 |
| $OsS^2$........... | 255,2 | 100,00 | OsS............ | 223,1 | 100,00 | 100,08 |

Il semble donc d'une part que c'est un protosulfure d'osmium que Moraht et Wischin ont analysé. D'autre part, étant donné que le corps qu'ils ont obtenu s'est formé sans mise en liberté de soufre, il semblerait plus vraisemblable qu'ils ont eu affaire à du bisulfure. Il y a là une contradiction difficile à expliquer (1).

(1) Il convient de faire remarquer, du reste, que le Mémoire de Moraht et Wischin, d'ailleurs fort intéressant, et dont la plupart des analyses manifestent une concordance rare entre les nombres observés et les nombres calculés, contient une autre contradiction du même genre : l'analyse d'un corps qu'ils décrivent comme du chloro-osmiate de potassium, et qui paraît l'être en effet, leur a fourni les nombres suivants (*loc. cit.*, p. 169) :

| | Calculé | | Trouvé | |
|---|---|---|---|---|
| Os........................ | 42,19 | | 42,11 | |
| 4Cl........................ | 31,45 | | 31,47 | |
| 2KCl { 2K................ | 17,28 | 26,36 | 17,50 | 26,42 |
| 2KCl { 2Cl................ | 9,08 | | (Diff.) 8,92 | |
| $OsCl^6K^2$.................... | 100,00 | | 100,00 | |

Les nombres calculés qui précèdent ont été calculés inexactement, même si l'on prend pour l'osmium, comme le font Moraht et Wischin (*loc. cit.*, p. 154), le poids atomique 190,5 au lieu de 191. Comparons-les, en effet, aux nombres calculés de la page 40,

## SULFURE HYPOOSMIQUE

$Os^2S^5$

Le persulfure d'osmium (Voir plus bas, p. 85), desséché avec soin, puis chauffé dans le vide, dégage des vapeurs de soufre. La température continuant à s'élever, le résidu donne lieu à une vive incandescence accompagnée de décrépitation, et il reste une matière grise, d'aspect métallique, sans qu'il se soit produit aucun dégagement gazeux (Berzelius, *loc. cit.*, p. 283). Cette matière, analysée par réduction dans l'hydrogène au rouge, correspond à la formule $Os^2S^5$ :

| | CALCULÉ | | BERZELIUS |
|---|---|---|---|
| 2Os. | 382,0 | 70,41 | 71,53 |
| 5S. | 160,5 | 29,59 | » |
| $Os^2S^5$. | 542,5 | 100,00 | » |

Ce sulfure hypoosmique paraît être ainsi, à la température du rouge sombre, le plus stable parmi les composés sulfurés de l'osmium. Aussi est-ce vraisemblablement lui qui prend naissance lorsque de l'osmium, chauffé à cette température dans de la vapeur de soufre, s'unit à elle avec dégagement de chaleur et de lumière (Berzelius, *Traité de Chimie*, trad. Hœfer et Esslinger, 2e éd. française, t. II, p. 408; 1846). Mais une température plus élevée, celle par exemple qui correspond à la fusion du nickel, paraît le dédoubler en soufre et métal : ceci résulte en effet de l'observation, citée plus bas (Voir p. 85), de H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, relative à l'action d'une température très élevée sur le persulfure d'osmium.

ainsi qu'à ceux observés, pour le même corps, par Berzelius et Seubert :

| | CALCULÉ | | BERZELIUS | SEUBERT (moy.) 1888 | SEUBERT (moy.) 1891 |
|---|---|---|---|---|---|
| Os. | 191,0 | 39,63 | » | 39,76 | 39,55 |
| 4Cl. | 141,8 | 29,42 | 28,90 | 29,54 | » |
| 2KCl. | 149,1 | 30,95 | 30,46 | 31,00 | 30,93 |
| $OsCl^6K^2$. | 481,9 | 100,00 | » | 100,10 | » |

Il résulte de cette comparaison que, contrairement à l'opinion de Moraht et Wischin, l'analyse a porté sur un corps qui n'est pas le chloroosmiate de potassium.

## PERSULFURE D'OSMIUM

$OsS^4$

Les solutions aqueuses de peroxyde d'osmium sont précipitées instantanément par l'hydrogène sulfuré. Le précipité obtenu de la sorte est d'une couleur noire tirant un peu sur le brun; il ne se dépose que lorsqu'on acidule la liqueur (Berzelius, *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 283; 1829). D'après H. Sainte-Claire Deville et H. Debray (*Ann. des Mines*, 5e série, t. XVI, p. 11; 1859), cette précipitation peut être obtenue tout aussi bien avec une solution ammoniacale de peroxyde, le dépôt du sulfure se produisant après une ébullition prolongée. D'après Claus, au contraire, une solution neutre ou alcaline de peroxyde donne par l'hydrogène sulfuré des précipités d'oxysulfures, ne contenant pas plus de 3 atomes de soufre par atome de métal (Voir plus bas, p. 85); ce n'est qu'avec une solution acidulée par l'acide chlorhydrique que l'on obtient le persulfure normal, contenant 4 atomes de soufre par atome de métal (Claus, *Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. I, p. 119; 1860).

Le sulfure ainsi obtenu par Claus, mais dont l'analyse n'a malheureusement point été publiée par cet auteur, est très hydraté. Il peut être desséché par chauffage à 100°, dans l'air, mais il est partiellement oxydé dans ces conditions et acquiert une réaction fortement acide (Claus, *loc. cit.*, p. 120). Il serait imprudent de le dessécher à température plus élevée, car il pourrait prendre feu et se transformer presque complètement en gaz sulfureux et peroxyde d'osmium (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *loc. cit.*, p. 11). Chauffé à l'abri de l'air, à la température de fusion du nickel, il est détruit par la chaleur et laisse un résidu d'osmium métallique que l'on peut préparer par ce moyen. Cette décomposition résulte de la seule action de la chaleur, car elle s'effectue aussi bien dans un creuset de terre que dans un creuset de charbon (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *loc. cit.*, p. 20).

Le persulfure d'osmium est insoluble dans l'eau, dans les alcalis, les carbonates et les sulfures alcalins. Il est au contraire facilement soluble dans l'acide azotique, qui l'oxyde, de telle sorte que la solution contient de l'acide sulfurique et laisse dégager du peroxyde d'osmium quand on la chauffe (Berzelius, *loc. cit.*, p. 284).

## OXYSULFURES D'OSMIUM

Quatre oxysulfures d'osmium ont été décrits et analysés :

1° Claus (*loc. cit.*, p. 119) a constaté que l'action de l'hydrogène sulfuré sur des solutions aqueuses de peroxyde d'osmium pur fournit un précipité contenant moins de soufre que ne l'exige la formule $OsS^4$ du persulfure. Par exemple, un échantillon ainsi obtenu lui a paru, d'après les quantités d'osmium

et de soufre que lui a fournies l'analyse, correspondre à la formule d'un oxysulfure $OsS^3O + Aq$. En réalité, étant donné le nombre actuellement admis pour le poids atomique de l'osmium, ces données concordent mieux avec la formule d'un hydrate du sulfure hypoosmique (?) :

| | Calculé pour $OsS^3O,5H^2O$ | | | Calculé pour $Os^2S^5,14H^2O$ | | Claus |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 48,56 | 2Os | 382,0 | 48,08 | 48,30 |
| 3S | 96,3 | 24,49 | 5S | 160,5 | 20,20 | 20,02 |
| O | 16,0 | 4,07 | $14H^2O$ | 252,0 | 31,72 | » |
| $5H^2O$ | 90,0 | 22,88 | | | | |
| $OsS^3O,5H^2O$ | 393,3 | 100,00 | $Os^2S^5,14H^2O$ | 794,5 | 100,00 | » |

2° E. v. Meyer (*J. f. prakt. Chem.*, 2e série, t. XVI, p. 77 ; 1877) a observé le même fait. Un échantillon, obtenu comme celui de Claus au moyen d'une solution moyennement concentrée de peroxyde, lavé à l'eau distillée, puis desséché à 120°-130° dans un courant de gaz carbonique, contenait environ 15 p. 100 d'oxygène. Cet oxysulfure, mis en suspension dans l'eau et traité de nouveau par le gaz sulfhydrique, retient encore de l'oxygène ; le produit obtenu, séché dans le gaz carbonique à 120°-130°, se présente sous la forme d'une masse peu cohérente, cristalline, dont la composition correspond à la formule $Os^3S^7O^5,2H^2O$, et qui est complètement réductible par l'hydrogène à froid.

| | Calculé | | E. v. Meyer | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 3Os | 573,0 | 62,72 | 63,83 | » | » |
| 7S | 224,7 | 24,60 | 24,10 | » | » |
| 5O | 80,0 | 8,74 | 8,51 | 9,20 | 8,73 |
| $2H^2O$ | 36,0 | 3,94 | 3,70 | » | » |
| $Os^3S^7O^5,2H^2O$ | 913,7 | 100,00 | 100,14 | » | » |

3° Le même oxysulfure contenant 15 p. 100 d'oxygène, exposé à l'air pendant sept heures à une température de 70° à 80°, puis pendant douze heures à 20°, émettait des quantités notables d'acides sulfureux et sulfurique ; après lavage et dessiccation à 120° dans le gaz carbonique, il présentait une composition voisine de la formule $OsSO^3,3/2H^2O$, comme il résulte des données analytiques ci-après (colonnes I et II) :

| | CALCULÉ | | E. V. MEYER | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I | II | III | IV |
| Os. . . . . . . . . . . . . | 191,0 | 64,07 | 65,50 | » | 64,50 | 64,83 |
| S. . . . . . . . . . . . . . . | 32,1 | 10,77 | 11,00 | 11,22 | » | » |
| 3O. . . . . . . . . . . . . . | 48,0 | 16,10 | 14,90 | 14,80 | 16,00 | » |
| $3/2H^2O$. . . . . . . . . | 27,0 | 9,06 | 8,45 | 9,15 | 8,24 | » |
| $OsSO^3,3/2H^2O$. . . | 298,1 | 100,00 | 99,85 | » | » | » |

Cette action de l'air peut être prolongée sans que la composition du précipité soit sensiblement modifiée; les nombres cités plus haut dans les colonnes III et IV correspondent, en effet, à un échantillon très longtemps exposé à l'air, et l'on voit qu'ils concordent encore avec la même formule $OsSO^3,3/2H^2O$. Cet oxysulfure, dont la formule, on le voit, appartient au même type que celle du peroxyde ou du persulfure, est donc doué d'une certaine stabilité en présence de l'oxygène. Il est réduit incomplètement par l'hydrogène à la température ordinaire. Il absorbe avidement le gaz ammoniac avec formation d'eau; l'ammoniaque aqueuse agit d'une manière semblable, et il se produit un corps brun qui renferme de l'azote et de l'osmium dans le rapport de leurs poids atomiques; l'azote de ce corps ne se dégage pas à 200°, et il faut une ébullition prolongée avec de la soude pour l'éliminer à l'état d'ammoniac (E. v. Meyer, *loc. cit.*).

Les deux oxysulfures décrits par E. v. Meyer, chauffés à 200° dans un courant de gaz carbonique pur, perdent leur eau et une petite quantité de gaz sulfureux. L'hydrogène, agissant à froid pour le premier, à une température modérée pour le second, leur enlève tout leur oxygène pour former de l'eau; si l'on élève ensuite la température jusqu'au rouge, le soufre se dégage à son tour sous forme d'hydrogène sulfuré, et il reste de l'osmium pur, pourvu que l'on ait prolongé l'expérience pendant quelques heures. Ce sont ces réactions qui ont été mises à profit pour l'analyse de ces corps (E. v. Meyer, *loc. cit.*).

4° L'acide osmique $OsO^4H^2$ (Voir p. 61), à l'état sec, réagit très vivement, dès la température ordinaire, sur l'hydrogène sulfuré, employé à l'état de courant gazeux bien desséché; il se produit une vive incandescence, de notables quantités de vapeur d'eau et de vapeur de soufre se dégagent et vont se condenser dans les parties froides du tube, et il reste une poudre noire, soluble sans décomposition dans l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique, décomposable, au contraire, par l'acide sulfurique avec dégagement d'hydrogène sulfuré (Moraht et Wischin, *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. III, p. 162; 1893).

L'analyse de cette poudre, faite par les procédés de E. v. Meyer, a conduit à la formule $(OsSO)^2,H^2O$.

| | CALCULÉ | | MORAHT ET WISCHIN | |
|---|---|---|---|---|
| 2Os | 382,0 | 76,99 | 76,98 | 76,97 |
| 2S | 64,2 | 12,94 | 12,94 | » |
| 2O | 32,0 | 6,45 | 6,47 | » |
| $H^2O$ | 18,0 | 3,62 | 3,67 | 3,73 |
| $Os^2S^2O^2,H^2O$ | 496,2 | 100,00 | 100,06 | » |

Sa formation s'exprimera donc par l'équation :

$$2OsO^4H^2 + 4H^2S = (OsSO)^2.H^2O + 5H^2O + 2S.$$

Cet oxysulfure se comporte, dans la plupart de ses réactions, comme un sulfacide, ce qui a conduit Moraht et Wischin à écrire ainsi sa formule :

$$O\left\langle\begin{matrix}OsO - SH \\ OsO - SH\end{matrix}\right. .$$

Il donne en effet avec les carbonates alcalins un dégagement de gaz carbonique ; avec les sulfures alcalins solides, il donne de l'hydrogène sulfuré qui se dégage, et une matière fondue jaune, d'apparence homogène. Avec l'iodure d'éthyle et les carbonates alcalins, il fournit du mercaptan, ce qui est un indice de la présence de groupes SH dans sa formule de constitution. Il faut ajouter cependant que Moraht et Wischin n'ont pas pu isoler de sels alcalins dérivant de ce sulfacide.

Chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré, il donne lieu à une vive incandescence, avec production d'eau, et il reste un résidu de bisulfure d'osmium (Voir p. 82) :

$$Os^2O^3(SH)^2 + 2H^2S = 2OsS^2 + 3H^2O.$$

## SULFITES D'OSMIUM

On connaît trois combinaisons dans lesquelles l'osmium est associé à l'acide sulfureux, toutes trois étudiées et analysées par Claus. Ce sont :

| | |
|---|---|
| Le sulfite d'osmium | $SO^3Os$ |
| Le sulfite osmiopotassique | $OsO(SO^2)^2,3SO^3K^2,5H^2O$ |
| Le chlorosulfite osmiopotassique | $OsO(SO^2)^2,6KCl.$ |

La bizarrerie de ces deux dernières formules est de nature à inspirer quelques doutes sur leur exactitude, surtout si on les rapproche des formules beaucoup plus simples des dérivés sulfureux des autres métaux du platine.

## SULFITE D'OSMIUM

$SO^3Os$

Berzelius (*Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, p. 279 ; 1829, et *Traité de Chimie*, trad. Hœfer et Esslinger, 2e éd. française, t. II, p. 407; 1846) et Frémy (*Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. XII, p. 520 ; 1844) ont constaté l'un et l'autre que l'action du gaz sulfureux sur la plupart des composés oxygénés de l'osmium (Voir pp. 67 et 77) fournit comme produit final une matière bleue, que ces auteurs ont successivement considérée comme un sulfate, puis comme un oxyde d'osmium. C'est Claus (*Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 154 ; 1863) qui en a reconnu la véritable nature; cette matière bleue est le sulfite d'osmium $SO^3Os$.

Pour préparer ce corps, on sature de gaz sulfureux une solution moyennement concentrée de peroxyde d'osmium. La liqueur devient jaune, puis rouge, puis enfin bleu indigo foncé. La réaction est alors terminée; on évapore jusqu'à siccité, et l'on obtient une masse bleue, que l'on rassemble sur un filtre et qu'on lave avec le plus grand soin, de manière à éliminer exactement tout l'acide sulfurique qui a pris naissance dans la réaction. Ces lavages doivent avoir lieu à l'abri de l'air, sinon le sulfite s'oxyde partiellement, et de l'acide sulfurique est encore mis en liberté. On dessèche ensuite le corps entre plusieurs doubles de papier à filtres, et l'on achève la dessiccation à 100°.

On obtient ainsi une poudre d'un bleu noir mat, qui est inaltérable à l'air, si elle a été bien desséchée et bien débarrassée d'acide sulfurique. Cette poudre est anhydre et correspond à la formule $SO^3Os$, comme le montrent les données analytiques citées plus bas. Elle est insoluble dans l'eau, soluble, au contraire, sans décomposition, dans l'acide chlorhydrique. Sa solution dans cet acide n'est pas troublée par l'addition de chlorure de baryum; mais, si l'on chauffe longtemps ce mélange, il vient un moment où du sulfate de baryum se dépose et où la solution commence à émettre l'odeur du peroxyde d'osmium. A froid, les alcalis, les carbonates alcalins, sont sans action chimique sur le sulfite d'osmium; ajoutés à sa solution chlorhydrique, ils le précipitent sans altération. Ce n'est qu'après une longue ébullition avec une solution concentrée de potasse que le sel est détruit par ce réactif. L'osmium passe à l'état de protoxyde hydraté, et la liqueur contient un sulfite alcalin.

Sous l'action de la chaleur, le sulfite d'osmium sec est décomposé : il se produit du sulfure d'osmium, ainsi que du peroxyde et du gaz sulfureux, qui, se recombinant en partie dans les régions froides du tube, y reconstituent une petite quantité du produit primitif, qui semble ainsi s'être partiellement sublimé (Claus, *loc. cit.*).

| | CALCULÉ | | CLAUS |
|---|---|---|---|
| Os. | 191,0 | 70,45 | 71,00 |
| O. | 16,0 | 5,90 | » |
| $SO^2$. | 64,1 | 23,65 | 22,80 |
| $SO^3Os$. | 271,1 | 100,00 | » |

## SULFITE OSMIOPOTASSIQUE

$OsO (SO^2)^2,3SO^3K^2,5H^2O$

Une solution de chloroosmiate de potassium, additionnée d'un excès de sulfite de potassium et chauffée, se colore en rouge foncé ; elle passe ensuite au rose clair, puis se décolore à peu près complètement, en laissant déposer un précipité blanc pulvérulent, que l'on rassemble sur un filtre et qu'on lave avec soin. Après dessiccation à 100°, on obtient ainsi une poudre légère, ayant un aspect analogue à celui de la magnésie, mais d'un blanc légèrement teinté de rose ; examinée au microscope, elle paraît formée de petits cristaux réunis en houppes (Claus, *Bull. phys. math. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 285 ; 1848).

Cette poudre est peu soluble dans l'eau. Chauffée à 180°, elle subit une décomposition qui la transforme en une matière violette. A cela près, ses propriétés sont celles du sulfite iridopotassique blanc, étudié également par Claus (*loc. cit.*, p. 281).

La composition de cette poudre est celle d'un sulfite osmiopotassique $OsO (SO^2)^2,3SO^3K^2,5H^2O$ :

| | CALCULÉ | | CLAUS | |
|---|---|---|---|---|
| Os. | 191,0 | 21,22 | 22,10 | 22,30 |
| O. | 16,0 | 1,78 | » | » |
| $3K^2O$. | 282,7 | 31,40 | 30,95 | 31,35 |
| $5SO^2$. | 320,4 | 35,59 | 35,76 | » |
| $5H^2O$. | 90,1 | 10,01 | » | » |
| $OsO(SO^2)^2,3SO^3K^2,5H^2O$. | 900,2 | 100,00 | » | » |

## CHLOROSULFITE OSMIOPOTASSIQUE

$OsO(SO^2)^2,6KCl$

Le sulfite osmiopotassique, dont la description précède, traité par l'acide chlorhydrique, fournit un sel cristallisé rouge brun, facilement soluble dans l'eau et doué d'une saveur aigre. C'est un chlorosulfite osmiopotassique, différent du sel précédent par la substitution de 6 molécules de chlorure de potassium à 3 molécules de sulfate de potassium, et par la perte de l'eau d'hydratation (Claus, *loc. cit.*, p. 286).

| | CALCULÉ | | CLAUS |
|---|---|---|---|
| Os. | 191,0 | 24,41 | 25,00 |
| O. | 16,0 | 2,04 | » |
| 6K. | 234,7 | 30,00 | 29,38 |
| 6Cl. | 212,7 | 27,18 | 26,75 |
| $2SO^2$. | 128,1 | 16,37 | 16,40 |
| $OsO(SO^2)^2.6KCl$. | 782,5 | 100,00 | » |

# COMBINAISONS DE L'OSMIUM AVEC L'AZOTE

En dehors de ses combinaisons ammoniacales, qui seront étudiées plus loin (Voir p. 111), l'osmium donne lieu à une importante série de combinaisons azotées, l'acide osmiamique et les osmiamates. Ces composés ont été découverts par Fritzsche et Struve (*Bull. phys. math. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 81 ; 1848), qui leur attribuaient, avec une formule inexacte, le nom impropre d'acide osmanosmique et d'osmanosmates ; leur constitution véritable a été indiquée par Gerhardt (*J. de Pharm.*, 3e série, t. XII, p. 304 ; 1847) et vérifiée par A. Joly (*Comptes Rendus*, t. CXII, p. 1442 ; 1891) et L. Brizard (*Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. XXI, p. 170 ; 1899).

Nous étudierons également dans ce chapitre un produit de réduction de l'osmiamate de potassium, récemment découvert par L. Brizard (*Comptes Rendus*, t. CXXIII, p. 182 ; 1896), le chloroosmiate amidé de potassium.

## ACIDE OSMIAMIQUE

$OsO(AzO)OH$

**Préparation.** — Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque caustique à une solution de peroxyde d'osmium dans un excès de potasse, la couleur orangé foncé du liquide passe rapidement au jaune clair, et il se produit un sel nouveau qui se sépare à l'état de poudre jaune et cristalline, soit immédiatement, soit par évaporation du liquide à une douce chaleur. La formation de ce nouveau composé ne nécessite pas précisément la présence de la potasse ou d'un autre oxyde analogue, mais uniquement celle de l'ammoniaque ; toutefois le sel ammoniacal qui prend alors naissance est assez altérable et se décompose pendant l'évaporation. Il vaut donc mieux faire intervenir un oxyde basique non volatil, tel que la potasse, l'oxyde de zinc ou celui d'argent (Fritzsche et Struve, *loc. cit.*, p. 82).

Il est facile de passer des sels ainsi obtenus à l'acide osmiamique lui-même. Pour le préparer, on précipite avec précaution le sel de baryum par l'acide sul-

furique, ou bien l'on décompose celui d'argent, récemment préparé et encore humide, par l'acide chlorhydrique étendu. Après filtration, on obtient ainsi une solution jaune clair qui se laisse conserver sans altération pendant quelques jours, si elle est suffisamment étendue; dans le cas contraire, elle commence à brunir et se décompose en dégageant des gaz, émettant des vapeurs de peroxyde d'osmium, et laissant déposer une substance noire, non explosive, contenant de l'osmium. La même décomposition a lieu quaud on fait évaporer cette solution étendue, placée sous une cloche sur de l'acide sulfurique. Il n'est donc pas possible d'obtenir l'acide osmiamique autrement qu'à l'état de solution aqueuse étendue (Fritzsche et Struve, *loc. cit.*, p. 84).

**Propriétés.** — Cette solution est fortement acide ; non seulement elle déplace l'acide carbonique des carbonates, mais elle agit même sur les chlorures alcalins. On obtient en effet des cristaux d'osmiamate de potassium, si l'on abandonne à l'évaporation une goutte de cette solution avec un cristal de chlorure de potassium, placé sur une lame de verre.

Le zinc métallique se dissout dans cette solution avec un léger dégagement gazeux; toutefois une partie de l'acide se décompose, le zinc se recouvre d'un dépôt noir très adhérent, et des flocons viennent à nager dans le liquide, qui acquiert l'odeur du peroxyde d'osmium. La réaction s'arrête lorsque tout l'acide non décomposé a été saturé par le zinc.

A froid, les acides n'exercent aucune action sur l'acide osmiamique ; on peut, sans inconvénient, ajouter à sa solution de l'acide sulfurique, azotique ou chlorhydrique; mais la décomposition s'effectue bientôt quand on chauffe, et elle se manifeste alors par un dégagement de peroxyde d'osmium et par le brunissement de la liqueur. Les produits varient suivant la nature de l'acide employé (Fritzsche et Struve, *loc. cit.*, p. 84).

**Composition.** — L'acide osmiamique n'ayant pas été isolé à l'état libre, aucune analyse n'a pu en être faite ; la formule

$$OsO(AzO)OH$$

a été admise pour cet acide par comparaison avec celle de ses sels, qui sera discutée plus loin (Voir p. 96).

## OSMIAMATES

Les osmiamates s'obtiennent soit directement par l'action du peroxyde d'osmium sur une solution de bases dans l'ammoniaque (sels de potassium, zinc, argent), soit en précipitant le sel de potassium par des sels métalliques, soit enfin en décomposant le sel d'argent par des chlorures.

La chaleur les décompose avec explosion ; plusieurs d'entre eux éprouvent la même décomposition par l'effet du choc. Cependant l'osmiamate mercureux,

chauffé brusquement, se volatilise sans explosion, en répandant une forte odeur de peroxyde d'osmium.

L'acide chlorhydrique les décompose également, en donnant des produits dont la nature dépend de sa concentration. Au contact de l'acide concentré, l'osmiamate de potassium solide donne lieu à une réaction énergique, accompagnée d'un dégagement de chlore ou peut-être d'un oxyde du chlore; le liquide prend une belle teinte pourpre, et les cristaux du sel se recouvrent d'une croûte de petits cristaux rouges dont la nature n'a point été déterminée, mais qui semblent appartenir à deux espèces distinctes. Si l'on broie le sel employé et que le contact de l'acide chlorhydrique soit assez prolongé, tout l'osmiamate finit par se transformer ainsi.

Si l'on ajoute, au contraire, de l'acide chlorhydrique étendu à une solution saturée à froid d'osmiamate de potassium, il ne se produit aucune réaction à la température ordinaire, et la décomposition ne commence qu'à une température plus élevée. Elle est alors plus compliquée; la liqueur ne prend que passagèrement une teinte rose ou brune, et elle émet bientôt l'odeur du peroxyde d'osmium, qui se dégage en abondance, dès que le liquide est porté à l'ébullition. Quand il a cessé de se dégager, si l'on évapore la liqueur jusqu'à cristallisation, on obtient un mélange de sels, parmi lesquels le microscope permet de reconnaître des tables hexagonales vertes, des aiguilles vertes, et un autre sel rouge; ces sels, dont l'étude n'a point été poursuivie, paraissent être décomposés par l'eau, car on n'a pas réussi à les obtenir cristallisés par une nouvelle dissolution (Fritzsche et Struve, *loc. cit.*).

## OSMIAMATE DE POTASSIUM

OsO (AzO) OK

**Préparation.** — Pour préparer l'osmiamate de potassium, Fritzsche et Struve dissolvent le peroxyde d'osmium solide dans une solution concentrée de potasse caustique, additionnée d'ammoniaque. Le mélange, constamment agité, prend une teinte jaune clair, et l'osmiamate de potassium se dépose sous forme d'une poudre jaune grenue.

On peut aussi faire passer directement le produit de la distillation des liqueurs osmiques dans une lessive de potasse ammoniacale convenablement refroidie; toutefois il faut alors éviter la distillation simultanée des vapeurs nitreuses, qui exerceraient sur l'osmiamate une action décomposante.

Dans les deux cas, on évapore, à une douce chaleur, l'eau mère, après qu'elle a déposé l'osmiamate, ce qui fournit, par refroidissement, un second dépôt de ce sel. On le fait recristalliser dans une petite quantité d'eau bouillante; on l'obtient par refroidissement sous forme de petits cristaux jaune citron (Fritzsche et Struve, *loc. cit.*, p. 87).

Le mode opératoire suivant, indiqué par A. Joly (*loc. cit.*, p. 1442), est particulièrement avantageux. Le peroxyde d'osmium cristallisé (100 grammes) est dissous dans une solution très concentrée de potasse caustique (100 grammes de

potasse, 50 grammes d'eau); à la liqueur, maintenue au voisinage de 40°, on ajoute 40 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée. En quelques instants, la liqueur brune se décolore et laisse déposer un précipité cristallin jaune clair d'osmiamate de potassium. Lorsque la décoloration est achevée et la liqueur refroidie, on décante, on lave le sel avec de l'eau glacée. On le dissout enfin dans l'eau bouillante ; il cristallise par refroidissement.

Les proportions ci-dessus ont été adoptées comme donnant un sel pur, inaltérable à l'eau bouillante et à la lumière. Il importe surtout d'éviter un excès d'ammoniaque, qui laisserait l'osmiamate de potassium mélangé d'un sel ammoniacal facilement altérable.

Il importe de remarquer ici que la dissolution du peroxyde d'osmium dans la potasse se fait sans perte d'oxygène, et que la réaction de l'ammoniaque sur cette solution n'est accompagnée d'aucun dégagement gazeux.

**Propriétés.** — L'osmiamate de potassium forme des cristaux qui atteignent une belle dimension, quand on abandonne à l'évaporation une solution saturée à froid de ce sel. Ils se présentent alors sous la forme d'octaèdres aigus à base carrée, formés des faces $b^{1}/_{2}$ dominantes et $a^{1}$ (*fig.* 1). Les éléments de ces cristaux ont été déterminés par Nordenskiöld (dans Fritzsche et Struve, *loc. cit.*, p. 88), puis, beaucoup plus complètement, par H. Dufet (*Bull. de la Soc. fr. de Minéralogie*, t. XIV, p. 214 ; 1891) :

CRISTAUX QUADRATIQUES

$a : c :: 1 : 1,63185.$

| | | CALCULÉ | NORDENSKIÖLD | H. DUFET |
|---|---|---|---|---|
| $a^1a^1$ | (101) (10$\bar{1}$) | Fond. | 116°,5′ | * 117°,0′ |
| $b^1/_2b^1/_2$ | (111) (11$\bar{1}$) | 133°,9′ | » | 133°,9′ |
| $a^1b^1/_2$ | (101) (111) | 139°,33′ | » | 139°,33′ |
| $b^1/_2b^1/_2$ | (111) (1$\bar{1}$1) | 99°,6′ | » | 99°,6′ |
| $a^1a^1$ | (101) ($\bar{1}$01) | 105°,51′ | 106°,16′ | 105°,48′ |
| $a^1b^1/_2$ | (101) (11$\bar{1}$) | 110°,13′ | » | 110°,11′ |

L'osmiamate de potassium est bien moins soluble dans l'alcool que dans l'eau ; toutefois il s'y dissout sans altération, et même il ne s'en décompose que fort peu par l'évaporation de sa solution. Il est insoluble dans l'éther.

Il ne contient pas d'eau de cristallisation. On peut le chauffer jusqu'à 180° sans qu'il se décompose ; mais il prend alors une teinte brune, et, si l'on élève un peu plus la température, il se décompose brusquement avec projections (Fritzsche et Struve, *loc. cit.*, p. 88).

Cette décomposition a été étudiée par A. Joly (*loc. cit.*, p. 1443), qui l'a opérée

dans le vide, de manière à pouvoir recueillir le gaz dégagé ; elle a lieu à partir de 200° environ, et le gaz qui se dégage est de l'azote pur. Dans la vapeur de mercure, mieux encore dans la vapeur de soufre, la presque totalité de l'azote est éliminée ; ainsi, à 440°, un poids de matière égal à 2gr,2794 a dégagé 83cc,8 d'azote : calculé 87cc,1. Mais les produits solides de la réaction diffèrent suivant la température à laquelle le sel a été porté.

A 350°, le résidu est noir, cristallin, partiellement soluble dans l'eau; les réactions de la dissolution sont celles de l'osmiate de potassium $OsO^4K^2$. En épuisant par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, on obtient un résidu cristallin brun avec reflets jaunes, dont l'aspect est celui de l'or réduit par voie humide; c'est le bioxyde $OsO^2$.

A 440°, au contraire, le résidu est bleu indigo, cristallin; il ne cède rien à l'eau, et n'est attaqué par l'acide chlorhydrique concentré qu'avec une extrême difficulté. Sa composition est celle d'un hypoosmiate de potassium $OsO^3K$ (Voir p. 51).

**Composition.** — Fritzsche et Struve ont constaté par l'analyse que l'osmiamate de potassium ne renferme pas d'hydrogène; dans deux expériences, il n'a donné, par combustion avec de l'oxyde de cuivre, que 0,072 p. 100 et 0,033 p. 100 d'hydrogène; il en faudrait 0,341 p. 100 pour que le sel contînt 1 atome d'hydrogène (Fritzsche et Struve, *loc. cit.*, p. 85).

Ils admettent dès lors que, dans la réaction qui lui donne naissance, 1 molécule de peroxyde d'osmium, réduite par 2 molécules d'ammoniac, donne une azoture d'osmium $OsAz^2$, qui s'unit à une autre molécule de peroxyde et à une molécule d'oxyde alcalin pour donner l'osmiamate de potassium. Ce sel aurait ainsi pour formule :

$$OsAz^2,OsO^4,K^2O = Os^2O^5Az^2K^2,$$

à laquelle correspond le nom d'osmanosmate et d'acide osmanosmique donné à ces combinaisons par Fritzsche et Struve (*loc. cit.*, p. 83).

Gerhardt a fait remarquer le premier (*J. de Pharm.*, 3e série, t. XII, p. 304; 1847) que, si cette formule était exacte, la réduction du peroxyde $OsO^4$ par l'ammoniac $2AzH^3$ devrait être accompagnée d'un dégagement gazeux (oxygène ou azote). Or Fritzsche et Struve, et après eux A. Joly, ont constaté le contraire.

Cela étant, et puisque l'osmiamate de potassium est le seul produit de la réaction, cette réaction doit s'écrire :

$$OsO^4 + AzH^3 + KOH = OsO^3AzK + 2H^2O.$$

Cette formule est nécessaire; doublée ($Os^2O^6Az^2K^2$), elle ne diffère de l'ancienne que par $O = 16$, soit par 8 d'oxygène pour 1 atome d'osmium. Or Fritzsche et Struve adoptaient pour poids atomique de l'osmium le nombre de Berzelius, $Os = 199,4$, tandis que Seubert (Voir p. 123) a montré récemment que ce poids atomique devait être diminué d'au moins 8 unités. On conçoit dès lors que la proportion des éléments autres que l'osmium et l'oxygène, dont le dosage peut se faire avec la plus grande rigueur (azote et potasse), soit presque exactement la même, quelle que soit celle des deux formules que l'on adopte, pourvu que

l'on calcule chacune d'elles en prenant pour l'osmium le poids atomique correspondant. Si l'on compare, au contraire, comme dans le tableau ci-dessous, les résultats expérimentaux de Fritzsche et Struve, ainsi que ceux de A. Joly, avec les proportious théoriques fournies par les deux formules pour $Os = 191,0$, on verra qu'en ce qui concerne l'azote et la potasse les donuées de l'analyse sont beaucoup plus voisines de la nouvelle formule que de l'ancienue (A. Joly, *loc. cit.*, p. 1443).

Le dosage de l'osmium peut seul permettre de lever tous les doutes. Il est vrai qu'en présence d'alcalis et d'oxygène, le dosage de cet élément est fort incertain ; si l'on cherche, après réduction de l'osmiamate dans l'hydrogène, à débarrasser l'osmium réduit de l'alcali auquel il se trouve mélangé, une partie du métal s'échappera à l'état de peroxyde pendant les lavages.

Cette difficulté a été tout récemment tournée par L. Brizard (*Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. XXI, p. 170; 1899). Il précipite d'abord tout l'osmium d'une solution d'osmiamate par un courant d'hydrogène sulfuré, avec les précautions indiquées par Lecoq de Boisbaudran (*Comptes Rendus*, t. XCVI, p. 1839; 1883) pour obtenir une précipitation complète; le sulfure obtenu est ensuite séché et réduit dans un courant d'hydrogène, ce qui fournit l'osmium sous une forme convenable pour la pesée.

Les résultats obtenus de la sorte concordent parfaitement avec la formule $OsO^3AzK$, comme le montre le tableau suivant :

| CALCULÉ POUR $Os^2O^5Az^2K^2$ | | | CALCULÉ POUR $Os^2O^6Az^2K^2$ | | | FRITSCHE ET STRUVE | A. JOLY | L. BRIZARD |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2Os....... | 382,0 | 67,22 | 2Os...... | 382,0 | 65,38 | 67,90 | » | 65,10-65,20 |
| $K^2O$....... | 94,2 | 16,58 | $K^2O$..... | 94,2 | 16,12 | 16,14 (moy) | 16,21 | 16,05 |
| 2Az....... | 28,1 | 4,94 | 2Az...... | 28,1 | 4,81 | 4,82 | 4,82-4,84 | » |
| 4O........ | 64,0 | 11,26 | 5O...... | 80,0 | 13,69 | » | » | » |
| $Os^2O^5Az^2K^2$ | 568,3 | 100,00 | $2OsO^3AzK$ | 584,3 | 100,00 | » | » | » |

Une vérification de la formule ainsi établie résulte d'ailleurs de l'étude de la décomposition subie par l'osmiamate à 440° dans le vide. Comme on l'a vu plus haut (Voir p. 96), la totalité de l'azote se dégage dans ces conditions, et le résidu correspond à la formule $OsO^3K$, résultat incompatible avec la formule de Fritzsche et Struve.

Les deux modes de dédoublement de l'osmiamate sous l'influence de la chaleur s'expriment alors par les deux équations :

$$2OsO^3AzK = Az^2 + OsO^4K^2 + OsO^2,$$
$$OsO^3AzK = Az + OsO^3K;$$

et l'acide osmiamique peut être considéré comme le premier anhydride

$$OsO(AzO)OH$$

d'un composé inconnu :

$$Os(AzO)(OH)^3,$$

qui correspondrait à l'hydrate de ruthénium nitrosé $Ru(AzO)(OH)^3$ (A. Joly, *loc. cit.*, p. 1444).

## OSMIAMATE D'AMMONIUM

$$OsO(AzO)OAzH^4$$

L'action directe de l'ammoniaque sur le peroxyde d'osmium fournit, comme on l'a vu plus haut (Voir p. 92), une solution d'osmiamate d'ammonium; mais cette méthode n'est pas avantageuse s'il s'agit d'obtenir ce sel à l'état cristallisé, parce que la solution ainsi obtenue est peu stable et peut difficilement être concentrée sans décomposition. On obtient, au contraire, une solution plus stable, si l'on décompose le sel d'argent par le sel ammoniac ; l'évaporation de cette solution fournit le sel ammoniacal en gros cristaux anhydres, ressemblant beaucoup à ceux du sel de potassium.

Chauffés à 125°, ces cristaux se décomposent avec explosion. Ils sont facilement solubles dans l'eau et l'alcool, et l'éther ne les précipite pas de ces solutions ; la solution alcoolique peut être chauffée longtemps sans décomposition (Fritzsche et Struve, *loc. cit.*, p. 91).

L'osmiamate d'ammonium est parfaitement isomorphe de l'osmiamate de potassium (Voir p. 95) ; ses cristaux, de couleur jaune clair, sont formés des faces $a^1$ (101) dominantes et $b^1/{}^2$(111) (H. Dufet, *Bull. de la Soc. fr. de Minéralogie*, t. VIII, p. 419 ; 1895).

CRISTAUX QUADRATIQUES

$a : c :: 1 : 1,65103$

| | CALCULÉ | H. DUFET |
|---|---|---|
| $a^1a^1$ (101) $(10\bar{1})$ | 117°,36′ | 117°,38′ |
| $b^{1/2}b^{1/2}$ (111) $(11\bar{1})$ | 133°,38′ | 133°,38′ |
| $b^{1/2}b^{1/2}$ (111) $(1\bar{1}1)$ | Fond. | * 98°,55′ |
| $a^1a^1$ $(\bar{1}01)$ (101) | 105°,34′ | 105°,30′ |

L'analyse de l'osmiamate d'ammonium a été faite par L. Brizard (*loc. cit.*, p. 171), sur un échantillon desséché à 100°.

| | CALCULÉ | | L. BRIZARD |
|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 70,48 | 70,20 |
| $AzH^4$ | 18,0 | 6,64 | 6,35 |
| Az | 14,0 | 5,16 | » |
| 3O | 48,0 | 17,72 | » |
| $OsO^3AzAzH^4$ | 271,0 | 100,00 | » |

## OSMIAMATE DE SODIUM

OsO(AzO)ONa + Aq

L'osmiamate de sodium peut s'obtenir directement par l'action du peroxyde d'osmium sur un mélange de soude et d'ammoniaque; mais, vu sa grande solubilité, il est alors difficile à séparer de l'excès de soude employée. Il vaut mieux le préparer par l'action du chlorure de sodium sur le sel d'argent récemment préparé et encore humide ; on écrase ce dernier dans un mortier, au sein d'une solution de chlorure de sodium, en ajoutant progressivement cette solution jusqu'à ce que la couleur jaune du sel ait fait place à la couleur blanche du chlorure d'argent. On filtre alors, et l'on met le liquide à évaporer sur de l'acide sulfurique. Quand ce liquide est devenu sirupeux, il finit par fournir une masse formée d'assez gros cristaux prismatiques, hydratés, et perdant leur eau de cristallisation, avec fusion partielle, à une température à laquelle ils ne sont pas encore décomposés.

L'osmiamate de sodium est très soluble dans l'eau et dans l'alcool (Fritzsche et Struve, *loc. cit.*, p. 91).

## OSMIAMATE D'ARGENT

OsO (AzO) OAg

L'osmiamate d'argent s'obtient directement eu dissolvant du peroxyde d'osmium dans une solution ammoniacale d'uu sel d'argent, et sursaturant ensuite par l'acide nitrique. On peut aussi l'obtenir en ajoutant à une solution ammoniacale de peroxyde d'osmium, d'abord un excès d'acide nitrique, puis un sel d'argent. Il se prépare d'ailleurs également par double décomposition entre un osmiamate soluble et un sel d'argent.

Il forme une poudre cristalline d'un jaune citron, fort peu soluble dans l'eau et l'acide nitrique froid, plus soluble dans l'ammoniaque, avec laquelle il forme vraisemblablement une combinaison analogue à l'osmiamate de zinc ammoniacal étudié plus bas. A l'abri de la lumière, il peut être desséché dans le vide, sur de l'acide sulfurique, sans décomposition apparente ; ce n'est qu'à la longue qu'il noircit et dégage des vapeurs de peroxyde d'osmium.

Chauffé à 80°, il se décompose brusquement avec une violente détonation ; le choc lui fait subir une décomposition semblable. On observe également une détonation violente quand on fait passer de l'hydrogène sulfuré sur le sel desséché.

L'acide nitrique le décompose aisément à chaud ; la liqueur commence alors par prendre une teinte brune, et se décolore peu à peu en dégageant du peroxyde d'osmium (Fritzsche et Struve, *loc. cit.*, p. 95).



| | CALCULÉ | | FRITZSCHE ET STRUVE | L. BRIZARD |
|---|---|---|---|---|
| 2Os | 382,0 | 52,91 | 55,01 | 53,00 |
| $Ag^2O$ | 231,9 | 32,12 | 32,09 (moy.) | 32,01 |
| 2Az | 28,1 | 3,89 | » | » |
| 5O | 80,0 | 11,08 | » | » |
| $2OsO^3AzAg$ | 722,0 | 100,00 | » | » |

## OSMIAMATE DE BARYUM

$[OsO\,(AzO)O]^2\,Ba$

L'osmiamate de baryum se prépare par l'action du sel d'argent sur le chlorure de baryum. Il forme de longues aiguilles jaunes, brillantes, assez solubles dans l'eau, décomposables avec explosion à 150° (Fritzsche et Struve, *loc. cit.*, p. 92).

| | CALCULÉ | | FRITZSCHE ET STRUVE |
|---|---|---|---|
| 2Os | 382,0 | 59,36 | 61,07 |
| BaO | 153,4 | 23,84 | 23,88 |
| 2Az | 28,1 | 4,37 | 4,27 |
| 5O | 80,0 | 12,43 | » |
| $[OsO(AzO)O]^2Ba$ | 643,5 | 100,00 | » |

## OSMIAMATE DE ZINC AMMONIACAL

$[OsO\,(AzO)O]^2\,Zn,4AzH^3$

Le sel de zinc de l'acide osmiamique est très soluble et n'a pas encore été obtenu à l'état solide. En revanche, Fritzsche et Struve (*loc. cit.*, p. 93) ont obtenu et décrit une combinaison ammoniacale de ce sel.

On l'obtient directement, soit en dissolvant du peroxyde d'osmium dans une dissolution d'un sel de zinc dans l'ammoniaque caustique, soit en mélangeant une solution du peroxyde dans l'ammoniaque avec une solution d'un sel de zinc. Il se dépose bientôt une poudre cristalline jaune clair qu'on sépare de l'eau mère par des lavages à l'ammoniaque.

On peut aussi le préparer indirectement au moyen de l'osmiamate de potas-

sium, en traitant sa solution par un excès d'ammoniaque, puis par un sel de zinc ; au moyen du sel d'argent, en le dissolvant dans l'ammoniaque et ajoutant un sel de zinc ; ou enfin au moyen de la solution d'osmiamate de zinc, par addition d'ammoniaque.

La combinaison ainsi obtenue est très stable ; on peut la sécher à l'air ou la conserver sans qu'elle perde d'ammoniac. Elle est presque insoluble dans l'ammoniaque. L'eau commence à la décomposer dès la température ordinaire ; à l'ébullition, la décomposition est rapidement complète ; la moitié de l'ammoniac se dégage ; il se précipite de l'oxyde de zinc, et il reste de l'osmiamate d'ammonium, duquel on peut faire dégager, par ébullition avec de la potasse, l'autre moitié de l'ammoniac contenu dans le sel primitif. Ce sel peut être chauffé sans danger jusqu'à 150° ; mais il détone à cette température (Fritzsche et Struve, *loc. cit.*, p. 93).

| | CALCULÉ | | FRITZSCHE ET STRUVE |
|---|---|---|---|
| 2Os | 382,0 | 59,71 | » |
| ZnO | 81,4 | 12,72 | 12,28 |
| 2Az | 28,1 | 4,39 | » |
| 5O | 80,0 | 12,50 | » |
| $4AzH^3$ | 68,3 | 10,68 | 10,35 |
| $[OsO(AzO)O]^2Zn,4AzH^3$ | 639,8 | 100,00 | » |

Le cadmium donne lieu à un osmiamate ammoniacal tout à fait analogue (Fritzsche et Struve, *loc. cit.*, p. 94).

## OSMIAMATE DE PLOMB

Une solution d'azotate de plomb n'est pas précipitée par une solution concentrée d'osmiamate de potassium ; ce n'est qu'au bout de quelque temps qu'il s'y forme des cristaux, trop peu stables pour avoir pu faire l'objet d'une étude approfondie. On obtient un produit plus stable en traitant une solution alcoolique du sel de sodium ou d'ammonium par une solution d'azotate neutre de plomb, ce qui fournit un précipité cristallin jaune ; mais ce précipité ne peut être lavé sans se colorer en brun foncé, dénotant ainsi une décomposition au moins superficielle. Une analyse rapide de ce produit a donné 46,19 p. 100 d'oxyde de plomb, nombre voisin de celui qu'exige la formule d'un osmiamate basique de plomb $[OsO(AzO)O]^2Pb,PbO$ (calculé 47,53 p. 100 d'oxyde de plomb).

Une solution d'acétate neutre de plomb donne avec la solution des osmiamates un précipité non cristallin, d'abord d'un jaune sale, mais qui prend bientôt une teinte pourpre en dégageant du peroxyde d'osmium.

Si l'on ajoute à une solution d'osmiamate de potassium une solution de chlorure de plomb, ou bien une solution d'azotate de plomb additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, il se produit peu à peu un précipité jaune cristallin, qui paraît être une combinaison d'osmiamate de plomb et de chlorure de plomb (Fritzsche et Struve, *loc. cit.*, p. 94).

## OSMIAMATE MERCUREUX

L'osmiamate mercureux forme un précipité non cristallin jauue clair, qu'on obtient par l'osmiamate de potassium et l'azotate mercureux. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique, et se comporte, vis-à-vis des chlorures métalliques, comme le sel d'argent qui a été étudié plus haut (Voir p. 99). Il se distingue de tous les autres osmiamates en ce que la chaleur le volatilise sans explosion (Fritzsche et Struve, *loc. cit.*, p. 95).

## OSMIAMATE MERCURIQUE

L'osmiamate mercurique s'obtient par double décomposition entre l'osmiamate d'argent et le chlorure mercurique, et se présente sous forme de prismes, qui noircissent bientôt en dégageant du peroxyde d'osmium.

Un mélange de solutions d'osmiamate de potassium, de chlorure mercurique et d'ammoniaque donne un précipité cristallin très peu stable, qui est vraisemblablement un osmiamate mercurique ammoniacal (Fritzsche et Struve, *loc. cit.*, p. 95).

## CHLOROOSMIATE AMIDÉ DE POTASSIUM

$OsCl^5 (AzH^2) K^2$

**Préparation.** — L'action des réducteurs sur les osmiamates fournit des résultats très différents, suivant que l'on opère en liqueur alcaline ou en liqueur acide.

En solution alcaline, l'osmiamate de potassium, traité par l'aldéhyde formique ou formol, donne, au voisiuage de l'ébullition, un précipité noir gélatineux, facilement soluble dans l'acide chlorhydrique en fournissant une liqueur verte. L'évaporation de cette solution avec un chlorure alcalin ne donne pas de composé cristallisé, mais un résidu amorphe contenant de l'azote; si on le chauffe en effet dans un courant d'hydrogène, il dégage du gaz ammoniac.

En liqueur acide, au contraire, on obtient un composé très bien cristallisé: une solution tiède d'osmiamate de potassium, additionnée d'une solution chlorhydrique de chlorure stanneux, devient brune, sans donner lieu à aucun dégagement gazeux. Évaporée avec un excès de chlorure de potassium, elle

laisse alors déposer une poudre brun marron, formée de petits cristaux brillants agissant sur la lumière polarisée. C'est le chloroosmiate amidé de potassium.

**Propriétés.** — Ce corps est soluble dans l'eau en donnant une liqueur jaune verdâtre. Au bout de quelques jours, cette solution prend, même à froid, une teinte violette, et finit par laisser déposer un précipité amorphe de même couleur ; à aucun moment de cette décomposition n'apparaît l'odeur si caractéristique du peroxyde d'osmium. La présence de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de potassium augmente la stabilité de cette solution.

Le chloroosmiate amidé de potassium est insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, l'acétone.

Il est peu soluble dans une solution concentrée de chlorure de potassium, ce qui permet de le précipiter aisément de sa solution aqueuse.

Calciné à l'air, il dégage des fumées de chlorure d'ammonium, ainsi que du gaz chlorhydrique et du peroxyde d'osmium.

Sa solution, chauffée avec de la potasse, dégage du gaz ammoniac et abandonne un précipité noir violacé, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique en donnant une liqueur violette incristallisable.

Avec l'acide chlorhydrique, elle fournit le chlorhydrate, dont il sera question plus bas (Voir p. 104).

Elle jouit de propriétés réductrices très marquées. Par exemple, elle décolore immédiatement les solutions acides de permanganate de potassium; elle fournit avec le chlorure mercurique un précipité gris qui noircit rapidement ; elle réduit les sels cuivriques à l'état de sels cuivreux, et notamment la liqueur de Fehling, qui donne à chaud un précipité rouge d'oxyde cuivreux ; avec l'azotate d'argent ammoniacal, elle donne un précipité gris d'argent métallique.

**Composition.** — La formule du chloroosmiate amidé de potassium résulte des données analytiques suivantes :

| | CALCULÉ | | L. BRIZARD | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 41,30 | 41,16 | 41,09 | 41,15 | » |
| 2K | 78,2 | 16,91 | 16,63 | 16,90 | 16,75 | » |
| 5Cl | 177,3 | 38,34 | 37,94 | 38,22 | 38,05 | » |
| $AzH^2$ | 16,0 | 3,45 | » | » | » | 3,45 |
| $OsCl^5(AzH^2)K^2$ | 462,5 | 100,00 | » | » | » | » |

Ces données, qui s'accordent bien avec la formule $OsCl^5 (AzH^2) K^2$ d'un dérivé de substitution amidé du chloroosmiate de potassium, concorderaient aussi bien, il est vrai, avec la formule :

$$Os^2(AzH^3)^2Cl^6,4KCl$$

d'un dérivé ammoniacal du sesquichlorure. Cette formule ne diffère en effet de la précédente que par 1 atome d'hydrogène en plus par atome d'osmium, et le dosage de l'hydrogène n'offre pas une précision suffisante pour permettre de conclure avec certitude; mais l'étude du corps montre que la première formule rend seule compte de toutes ses propriétés (L. Brizard, *Comptes Rendus*, t. CXXIII, p. 183; 1896).

## CHLORHYDRATE DE CHLOROOSMIATE AMIDÉ DE POTASSIUM

$OsCl^5 (AzH^2) K^2,HCl$

L'addition d'acide chlorhydrique à une solution de chloroosmiate amidé de potassium fournit, après évaporation à sec, une poudre cristalline rouge, agissant sur la lumière polarisée, et qui ne diffère du sel primitif que par 1 molécule d'acide chlorhydrique en plus. Elle est très soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, qui la transforme, sous l'action de la chaleur, en chloroosmiate de potassium $OsCl^6K^2$. Cette transformation, qui n'est accompagnée d'aucun dégagement gazeux, justifie la formule admise pour le chloroosmiate amidé de potassium; elle ne s'expliquerait point, en effet, si l'on admettait l'autre formule indiquée plus haut (L. Brizard, *loc. cit.*, p. 184).

| | CALCULÉ | | L. BRIZARD |
|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 38,28 | 38,25 |
| 2K | 78,2 | 15,67 | 15,39 |
| 6Cl | 212,7 | 42,63 | 42,34 |
| $AzH^3$ | 17,0 | 3,42 | » |
| $OsCl^5(AzH^2)K^2,HCl$ | 498,9 | 100,00 | » |

# COMBINAISONS DE L'OSMIUM AVEC LE CYANOGÈNE

Il n'a été signalé qu'une seule combinaison simple de l'osmium avec le cyanogène :

Le cyanure d'osmium $Os(CAz)^2$,

mais cette combinaison est mal connue et n'a point été analysée. En revanche, on connaît beaucoup mieux une série de combinaisons formées par l'union de ce cyanure avec l'acide cyanhydrique et les cyanures métalliques :

L'acide osmiocyanhydrique $Os(CAz)^6H^4$
Et les osmiocyanures $Os(CAz)^6M^4$,

M représentant un atome d'un métal monovalent. Ces corps, qui rappellent de très près les ruthénocyanures et ferrocyanures, ont été surtout étudiés par Martius (*Ueber die Cyanverbindungen der Platinmetalle;* Inaug. Diss., Göttingen, 1860).

## CYANURE D'OSMIUM

$Os\,(CAz)^2$

Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps, avec de l'acide chlorhydrique concentré, une solution de l'un des osmiocyanures décrits plus bas, il se dégage de l'acide cyanhydrique, et il se forme un précipité violet foncé. Ce précipité paraît être le cyanure d'osmium, qui prendrait ainsi naissance, à partir de l'osmiocyanure de potassium par exemple, conformément à l'équation :

$$Os(CAz)^6K^4 + 4HCl = Os(CAz)^2 + 4KCl + 4HCAz.$$

Il n'a point été analysé (Martius, *loc. cit.*, p. 15).

Ajoutons que Moralt et Wischin (**Zeit.** *f. anorg. Chem.*, t. III, p. 177; 1893) ont tenté sans succès d'obtenir un cyanure d'osmium par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'acide osmique $OsO^4H^2$ (Voir p. 61).

## ACIDE OSMIOCYANHYDRIQUE

$Os\,(CAz)^6\,H^4$

On obtient l'acide osmiocyanhydrique, qui peut être considéré comme une combinaison du corps précédent avec l'acide cyanhydrique, en mélangeant une solution saturée à froid d'osmiocyanure de potassium avec un égal volume d'acide chlorhydrique fumant, et agitant ce mélange dans un récipient bouché à l'émeri. L'acide se sépare bientôt sous forme de petites houppes cristallines blanches, que l'on recueille sur un filtre préalablement lavé aux acides. On le lave avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis on le dissout dans l'alcool, et on le fait recristalliser en versant sur cette solution une couche d'éther. On l'obtient alors sous forme de prismes limpides, très brillants, anhydres, et ne paraissant pas susceptibles de fournir d'hydrates.

A l'état sec, ces cristaux sont très stables à l'air; dans l'air humide, au contraire, ils se décomposent en donnant une matière bleue, qui est peut-être identique au cyanure d'osmium indiqué plus haut. Ils sont aussi solubles dans l'eau que dans l'alcool; l'éther les précipite de ces solutions. Ils ont une réaction acide très marquée, possèdent un goût à la fois acide, métallique et astringent, et mettent en liberté le gaz carbonique des carbonates (Martius, *loc. cit.*, p. 16).

| | CALCULÉ | | MARTIUS |
|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 54,37 | 55,35 |
| 6CAz | 156,3 | 44,49 | » |
| 4H | 4,0 | 1,14 | » |
| $Os(CAz)^6H^4$ | 351,3 | 100,00 | » |

## OSMIOCYANURE DE POTASSIUM

$Os\,(CAz)^6\,K^4,3H^2O$

**Préparation.** — Martius (*loc. cit.*, p. 17) prépare l'osmiocyanure de potassium en dissolvant du peroxyde d'osmium dans un excès d'une solution concentrée de potasse, et ajoutant du cyanure de potassium (5 parties de cyanure pour 4 de peroxyde) à la solution brune ainsi obtenue. La solution devient de plus en plus

foncée et passe au noir verdâtre. Elle contient alors de l'osmiocyanure de potassium ; mais on ne peut en extraire ce sel par cristallisation, car on l'obtiendrait ainsi souillé de bioxyde d'osmium. Il vaut mieux évaporer doucement la liqueur jusqu'à siccité, puis chauffer dans un creuset de porcelaine bien fermé la masse saline obtenue, et pousser la calciuation jusqu'à ce que la couleur de cette masse ait passé au jaune, puis au blanc. On reprend alors par la plus petite quantité possible d'eau bouillante, on filtre et l'on fait cristalliser. Le sel est ensuite purifié par recristallisation ; l'évaporation des eaux-mères en fournit encore une certaine quantité.

Claus (*Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. IV, p. 482 ; 1862) obtient le même sel par l'action du cyanure de potassium sur le chloroosmiate d'ammonium.

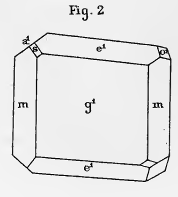
On peut enfin le préparer au moyen de l'osmium métallique. L'attaque du métal pulvérulent n'a pu être réalisée au moyen du cyanure de potassium chauffé au rouge ; elle se produit au contraire, d'une façon à peu près complète, si l'on emploie le ferrocyanure de potassium chauffé au rouge faible. Mais, vu l'isomorphisme de l'osmiocyanure et du ferrocyanure de potassium, il est clair que cette méthode ne saurait fournir un sel pur (Martius, *loc. cit.*, p. 19). Claus a constaté en effet que le sel ainsi obtenu est constitué par de petites houppes, d'apparence quadratique, possédant une couleur jaune due à la présence du fer ; le sel pur forme, au contraire, de gros cristaux tabulaires, qui sont parfaitement incolores (Claus, *loc. cit.*).

**Propriétés.** — L'osmiocyanure de potassium est soluble dans l'eau bouillante ; par refroidissement de sa solution saturée, il se précipite sous forme d'une poudre fine et soyeuse. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther (Martius, *loc. cit.*, p. 17).

A l'état hydraté, il forme des cristaux incolores, qui correspondent à la formule $Os(CAz)^6K^4,3H^2O$, et qui sont parfaitement isomorphes du ferrocyanure de potassium $Fe(CAz)^6K^4,3H^2O$.

Ces cristaux appartiennent au système clinorhombique et sont formés des faces suivantes : $g^1$ (010), très dominante, plan de clivage parfait ; $m$ (110), $e^1$ (011), $a^1$ (10$\bar{1}$), $o^1$ (101) non mesurable, et $s$ (121) (H. Dufet, *Comptes Rendus*, t. CXX, p. 377 ; 1895).

Fig. 2



CRISTAUX CLINORHOMBIQUES

$a : b : c :: 0{,}3929 : 1 : 0{,}3949$

$\beta = 90°{,}6'$

| | | CALCULÉ | H. DUFET |
|---|---|---|---|
| $mm$ | (110) (1$\bar{1}$0)...................... | 137°,7' | 137°,6' |
| $mg^1$ | (110) (010)...................... | Fond. | * 111°,27' |
| $e^1e^1$ | (011) (01$\bar{1}$)...................... | 136°,59' | 136°,58' |
| $e^1g^1$ | (011) (010)...................... | 111°,30',5 | 111°,33' |
| $ss$ | (121) (1$\bar{2}$1)...................... | 121°,52' | 121°,54' |
| $sg^1$ | (121) (010)...................... | 119°,4' | 119°,6' |
| $me^1$ | (110) (011)...................... | Fond. | * 97°,48' |
| $ms$ | (110) (121)...................... | 138°,57',5 | 138°,56' |
| $se^1$ | (121) (011)...................... | 138°,50',5 | 138°,51' |
| $e^1a^1$ | (011) ($\bar{1}$01)...................... | 131°,0' | 130°,59' |
| $ma^1$ | (110) (10$\bar{1}$)...................... | Fond. | * 131°,12' |

Le signe optique de ces cristaux est négatif; le plan des axes est perpendiculaire à $g^1$ et placé dans l'angle obtus des axes cristallographiques.

| | |
|---|---|
| Angle de la bissectrice aiguë avec l'axe vertical.... | 30°,10' |
| Angle vrai des axes $2V_D$.......................... | 47°,0' |
| Indice moyen pour la raie D..................... | 1,6071 |

(H. Dufet, *loc. cit.*).

Déshydraté par l'action de la chaleur, l'osmiocyanure de potassium est blanc, fusible au rouge avec décomposition partielle, dégagement de gaz et mise en liberté d'osmium métallique; au contact de l'air, sa fusion est accompagnée d'un dégagement de peroxyde d'osmium (Martius, *loc. cit.*, p. 20).

Sa solution, traversée par un courant de chlore, prend une couleur foncée qui rappelle celle des solutions de ferricyanure de potassium; mais l'évaporation de la liqueur, de laquelle Martius espérait retirer un sel d'osmium analogue, n'a fourni que du chloroosmiate de potassium. Par fusion avec du soufre, et redissolution de la masse fondue, on obtient une solution qui paraît contenir une combinaison sulfocyanique de l'osmium. Enfin l'action de l'acide azotique étendu donne lieu à un vif dégagement gazeux et fournit une solution qui paraît contenir un nitrocyanure analogue aux nitroprussiates (Martius, *loc. cit.*, p. 21).

La solution d'osmiocyanure de potassium donne avec les sels ferreux un précipité bleu violacé clair, avec les sels ferriques un précipité bleu violacé foncé; elle précipite les sels de cuivre en brun rouge, les sels mercureux, ceux de plomb et de zinc, en blanc; avec les sels platiniques, elle donne une coloration brun

foncé (Claus, *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, p. 100 ; Dorpat 1854). Elle précipite également en blanc les sels d'argent et de cadmium (Martius, *loc. cit.*, p. 25).

**Composition.** — L'osmiocyanure de potassium a été analysé par Claus (*loc. cit.*, p. 99) et par Martius (*loc. cit.*, p. 22).

| | CALCULÉ | | CLAUS | MARTIUS |
|---|---|---|---|---|
| Os.................... | 191,0 | 34,25 | 33,70 | 33,62 |
| 6CAz.................. | 156,3 | 28,03 | » | » |
| 4K.................... | 156,4 | 28,05 | 28,34 | » |
| $3H^2O$................ | 54,0 | 9,67 | 9,50 | 9,65 |
| $Os(CAz)^6K^4,3H^2O$,...... | 557,7 | 100,00 | » | » |

## OSMIOCYANURE DE BARYUM

$Os (CAz)^6 Ba^2,6H^2O$

Pour préparer ce sel, on dissout dans l'eau de baryte le précipité bleu violacé foncé d'osmiocyanure ferrique dont il vient d'être question, et qui sera étudié plus bas (Voir p. 110). On obtient, avec un dépôt d'hydrate ferrique qu'on sépare par filtration, une liqueur brune, qui, débarrassée de l'excès de baryte par un courant de gaz carbonique, possède une couleur jaune foncé et fournit un dépôt cristallin par évaporation lente sur de l'acide sulfurique.

On obtient ainsi des cristaux transparents jaune rougeâtre, inaltérables à l'air, se déshydratant à 50°-60° en donnant une poudre jaune, solubles dans l'eau et l'alcool aqueux. Ils sont constitués par des prismes orthorhombiques à quatre faces $m$ (110) surmontés de la base $a^1$ (001) (Martius, *loc. cit.*, p. 22).

| | CALCULÉ | | MARTIUS |
|---|---|---|---|
| Os........................ | 191,0 | 26,16 | » |
| 6CAz...................... | 156,3 | 21,41 | » |
| 2Ba....................... | 274,8 | 37,63 | 37,57 |
| $6H^2O$..................... | 108,1 | 14,80 | 14,90 |
| $Os(CAz)^6Ba^2,6H^2O$.......... | 730,2 | 100,00 | » |

## OSMIOCYANURE BARYTOPOTASSIQUE

$Os(CAz)^6BaK^2,3H^2O$

On obtient ce sel mixte en faisant réagir le chlorure de baryum sur un excès d'osmiocyanure de potassium, en solutions chaudes; par refroidissement, le sel se sépare en cristaux jaune clair, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide, perdant leur eau de cristallisation à 100°, ou à froid par efflorescence dans l'air sec. Ils appartiennent au système rhomboédrique et forment des tables d'apparence hexagonale, constituées par des rhomboèdres aigus, surmontés de la base $a^1$ (0001) (Martius, *loc. cit.*, p. 23).

| | CALCULÉ | | MARTIUS |
|---|---|---|---|
| Os. | 191,0 | 30,96 | » |
| 6CAz. | 156,3 | 25,34 | » |
| Ba. | 137,4 | 22,27 | 22,00 |
| $K^2$. | 78,2 | 12,68 | » |
| $3H^2O$. | 54,0 | 8,75 | 8,60 |
| $Os(CAz)^6BaK^2,3H^2O$. | 616,9 | 100,00 | » |

## OSMIOCYANURES DE FER

Le précipité bleu violacé clair que fournissent les sels ferreux avec l'osmiocyanure de potassium devenant plus foncé au contact de l'air, Martius, sans l'avoir analysé, admet que c'est l'osmiocyanure ferreux $Os(CAz)^6Fe^2,xH^2O$ (*loc. cit.*, p. 24).

Quant au précipité bleu violacé foncé fourni par les sels ferriques, il admet de même que c'est l'osmiocyanure ferrique $Os^3Cy^{18}Fe^4,yH^2O$; il résulte, en effet, de l'oxydation du précédent, soit par l'air, soit par l'acide azotique étendu. Il peut être lavé à l'eau bouillante sans subir de décomposition. Séché à 100°, il se rétracte en donnant une masse cassante de couleur jaune, dont la poudre possède des reflets métalliques. Cette poudre, qui est encore hydratée, ne perd l'eau qu'elle contient qu'à une température à laquelle elle commence à se décomposer. Chauffée dans un tube ouvert, elle jaunit, puis brûle en donnant de l'oxyde ferrique et du peroxyde d'osmium. Les alcalis la décomposent en précipitant de l'oxyde ferrique et donnant des sels solubles (Martius, *loc. cit.*, p. 25).

# COMBINAISONS AMMONIACALES DE L'OSMIUM

L'action d'un excès d'ammoniaque sur plusieurs des combinaisons de l'osmium fournit une matière insoluble de couleur brune, dont la connaissance, encore bien imparfaite, est due principalement à Berzelius (*Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XLII, p. 191 ; 1829) et à Claus (*Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 175 ; 1863). Berzelius envisageait cette matière comme une combinaison de sesquioxyde d'osmium et d'ammoniac ; c'est Claus qui fit voir qu'elle doit être rattachée non au sesquioxyde, mais au bioxyde d'osmium, dont elle dérive par addition d'ammoniac et d'eau :

$$OsO^2.2AzH^3.H^2O.$$

Sa constitution paraît être celle d'un hydrate d'ammonium $AzH^4.OH$, dont 2 molécules seraient liées par un groupe divalent OsO remplaçant 2 atomes d'hydrogène. Il convient donc de le nommer

$$\text{Hydrate d'osmioammonium } OsO \left\langle \begin{matrix} AzH^3 - OH \\ AzH^3 - OH \end{matrix} \right.$$

A ce corps, dont l'étude mériterait d'être reprise, paraissent correspondre des sels, qui n'ont jusqu'à présent été qu'entrevus.

A côté de cette première série de combinaisons ammoniacales de l'osmium, il en est une seconde, beaucoup mieux connue, comprenant des corps qui contiennent, pour la même quantité d'osmium, deux fois plus d'ammoniac que les précédents. Le corps fondamental de cette série est un chlorure obtenu pour la première fois par Frémy (*Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. XII, p. 521 ; 1844), qui le considérait comme une combinaison du sel ammoniac avec une amide de l'acide osmique, amide qu'il n'a d'ailleurs point réussi à isoler :

$$OsO^2(AzH^2)^2,2AzH^4Cl.$$

Ce corps a été étudié ensuite par Claus (*Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-*

*Pétersbourg*, t. I, p. 121 ; 1861), qui l'envisageait comme le chlorure hydraté d'un radical non oxygéné :

$$Os(AzH^3)^4Cl^2,2H^2O\,;$$

il a été étudié enfin par W. Gibbs (*Amer. Chem. Journ.*, t. III, p. 233 ; 1881), qui a établi sa véritable constitution, dérivée de celle de l'acide osmique $OsO^2 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$ ; c'est

Le chlorure d'osmyldiammonium $OsO^2 \begin{matrix} \diagup AzH^3 - AzH^3 - Cl \\ \diagdown AzH^3 - AzH^3 - Cl \end{matrix}$.

A ce chlorure correspond un hydrate basique :

Hydrate d'osmyldiammonium $OsO^2 \begin{matrix} \diagup AzH^3 - AzH^3 - OH \\ \diagdown AzH^3 - AzH^3 - OH \end{matrix}$,

et une nombreuse série de sels (W. Gibbs, *loc. cit.*).

Enfin il se pourrait qu'il existât une troisième base ammonio-métallique dérivée de l'osmium, et donnant lieu également à toute une série de sels cristallisés. Frémy (*loc. cit.*, p. 521) a constaté, en effet, que l'action de l'ammoniaque sur une dissolution d'osmiate de potassium fournit, sans dégagement gazeux, une liqueur jaune brun ne présentant plus les caractères des osmiates, mais qui, chauffée avec un excès de potasse, laisse dégager de l'ammoniac et restitue l'osmiate primitif. Frémy admettait l'existence, dans cette liqueur, d'une osmiamide $OsO^2(AzH^2)^2$, d'ailleurs peu stable, dérivée de l'acide osmique. D'autre part, W. Gibbs (*loc. cit.*, p. 239) a observé le même fait, et constaté, en outre, que cette liqueur, additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique, puis neutralisée par l'ammoniaque, fournit des précipités cristallins avec l'oxalate d'ammoniaque, le chlorure d'or, le chlorure mercurique, etc. Les sels ainsi obtenus sont différents des sels correspondants d'osmyldiammonium. Gibbs émet l'hypothèse, plus vraisemblable que celle de Frémy, que la base à laquelle ils se rattachent pourrait être la base osmique analogue aux hydrates de platoammonium ou de platodiammonium, $Pt(AzH^3)^2(OH)^2$ ou $Pt(AzH^3)^4(OH)^2$. L'étude de cette base, qui n'a été qu'entrevue par W. Gibbs, mériterait d'être reprise.

## HYDRATE D'OSMIOAMMONIUM

$$OsO(AzH^3)^2(OH)^2$$

**Préparation.** — Ce corps a été obtenu pour la première fois par Berzelius (*loc. cit.*, p. 192), qui l'a décrit sous le nom impropre de sesquioxyde d'osmium ammoniacal. Il se produit lorsqu'on traite par un grand excès d'ammoniaque

le chloroosmiate de potassium ou celui d'ammonium; il se fait d'abord un précipité jaune clair auquel Claus attribue la composition d'un hydrate de bioxyde d'osmium $OsO^2,5H^2O$ (Voir p. 57); ce précipité brunit ensuite, surtout à chaud, en fixant de l'ammoniaque, et se transforme finalement en une poudre brun foncé (Claus, *Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 175; 1863).

Mais la manière la plus commode de l'obtenir est celle qu'employait Berzelius, et que Claus a employée également (*loc. cit.*, p. 176). On dissout du peroxyde d'osmium dans un grand excès d'ammoniaque, et l'on abandonne le mélange dans un vase mal clos, maintenu à une température de 40° à 60°. Au bout de quelques heures, la liqueur a pris une teinte brune, s'est troublée en dégageant de l'azote avec une légère effervescence, et a abandonné un précipité d'un brun noirâtre. La réaction est complète au bout de quelques jours ; elle peut être représentée par l'équation

$$3OsO^4 + 10AzH^3 = 3OsO(AzH^3)^2(OH)^2 + 2Az^2 + 3H^2O.$$

Le produit qu'elle fournit, recueilli et lavé sur un filtre, est ensuite séché à une douce chaleur. Le liquide filtré est encore fortement coloré en brun, une partie du corps étant restée dissoute dans l'excès d'ammoniaque ; on l'en retire, sans décomposition sensible, en évaporant à sec cette liqueur au bain-marie.

**Propriétés.** — On obtient de la sorte une poudre d'un noir brunâtre, insoluble dans l'eau, et dénuée de saveur.

La chaleur décompose cette poudre avec explosion, en dégageant de l'azote et de la vapeur d'eau, et fournissant un résidu d'osmium métallique qui est projeté hors du tube où l'on opère (Berzelius, *loc. cit.*, p. 192).

Elle se dissout lentement dans les oxacides, plus facilement dans l'acide chlorhydrique; les solutions obtenues sont brun foncé, et la potasse ou l'ammoniaque en reprécipite la base sans altération apparente, mais sous une forme plus facilement soluble dans les oxacides. Ces solutions, évaporées à sec, fournissent des sels basiques amorphes, qui ne sont pas complètement solubles dans l'eau, mais se dédoublent à son contact en sel neutre soluble et en un sel insoluble, encore plus basique que le précédent (Claus, *loc. cit.*, p. 178).

L'hydrate d'osmioammonium est soluble dans les alcalis et les carbonates alcalins; ses solutions alcalines, portées à l'ébullition, donnent lieu à un dégagement d'ammoniaque et à un précipité de bioxyde d'osmium hydraté, qui retient encore une partie de l'ammoniaque de la base primitive. A l'état humide, il est un peu soluble dans l'ammoniaque (Claus, *loc. cit.*, p. 178).

**Composition.** — L'analyse conduit à attribuer à cette base la formule

$$OsO^2,2AzH^3,H^2O = OsO(AzH^3)^2(OH)^2,$$

qui la rattache au bioxyde d'osmium.

| | CALCULÉ | | CLAUS | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 69,43 | 68,40 | 68,40 | 70,40 | 70,40 |
| $2AzH^3$ | 34,1 | 12,40 | 11,50 | 11,20 | 11,40 | 11,80 |
| 2O | 32,0 | 11,63 | » | » | » | » |
| $H^2O$ | 18,0 | 6,54 | » | » | » | » |
| $OsO(AzH^3)^2(OH)^2$ | 275,1 | 100,00 | » | » | » | » |

L'exactitude de la formule ainsi admise résulte également de la vérification pondérale de l'équation citée plus haut comme représentant la formation de l'hydrate d'osmioammonium à partir du peroxyde et de l'ammoniaque : Claus a trouvé, pour le rapport du poids de la base précipitée au poids de l'azote dégagé, la valeur $\frac{2,36}{0,163}$ ; le rapport calculé d'après cette équation serait $\frac{2,40}{0,163}$ (Claus, *loc. cit.*, p. 172).

## CHLORURE D'OSMIOAMMONIUM

Le chlorure correspondant à la base précédente s'obtient en dissolvant cette base dans l'acide chlorhydrique, et évaporant à sec au bain-marie, jusqu'à ce que l'on ne perçoive plus aucune odeur de gaz chlorhydrique. On obtient ainsi une masse cristalline, d'un brun foncé, qui ne se dissout plus complètement dans l'eau, mais fournit une solution neutre et un sel insoluble basique. Cette masse contient au plus 3 atomes de chlore par atome d'osmium; la solution neutre qui en résulte contient 4 atomes de chlore; le sel insoluble n'en contient que 2 (Claus, *loc. cit.*, p. 179).

Chauffée dans une cornue, cette masse devient demi-fluide, se boursouffle, et dégage du gaz chlorhydrique en laissant de l'osmium métallique. Ce boursouflement peut d'ailleurs être empêché, si l'on ajoute préalablement à la masse le tiers de son poids, ou même plus, de sel ammoniac. Sous cette forme, cette réaction se prête bien à la préparation de l'osmium métallique à partir de son peroxyde (Voir p. 8).

Le chlorure d'osmioammonium est moins soluble dans l'alcool que dans l'eau. Sa solution n'est point décomposée par le fer; le zinc n'en sépare qu'une trace d'osmium, même en liqueur acide et sous l'action de la chaleur (Berzelius, *loc. cit.*, p. 193).

## AUTRES SELS D'OSMIOAMMONIUM

L'hydrate d'osmioammonium est également soluble dans d'autres acides, avec lesquels il forme des sels doubles incristallisables.

Le sulfate est brun; on peut, sans décomposition apparente, en séparer l'excès d'acide par l'action de la chaleur : mais le résidu n'est que partiellement soluble dans l'eau, au contact de laquelle il abandonne une combinaison basique insoluble.

L'azotate forme une poudre brune, d'aspect terreux, peu soluble dans l'eau, qui, soumise à l'action de la chaleur, brûle comme une fusée en projetant au loin une poudre noire dénuée d'éclat métallique (Berzelius, *loc. cit.*, p. 194).

## CHLORURE D'OSMYLDIAMMONIUM

**Préparation.** — Lorsqu'on verse une solution concentrée de sel ammoniac dans une solution concentrée d'osmiate de potassium, on obtient immédiatement un précipité cristallin jaune orangé (Frémy, *Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. XII, p. 521; 1844). Ce précipité, examiné au microscope, présente l'aspect de baguettes jaune clair, de 4 à 7 centièmes de millimètre de longueur, qui montrent une grande tendance à se développer en houppes et en dendrites (Behrens, *Anal. qualit. microchim.*, p. 62; dans l'*Encyclopédie chimique*, t. IV; 1893). Lavé à l'eau froide, puis desséché à froid en présence d'acide sulfurique, il correspond à la formule $OsO^2(AzH^3)^4Cl^2$ d'un chlorure d'osmydiammonium, formé à partir de l'osmiate de potassium et du sel ammoniac conformément à l'équation :

$$OsO^4K^2 + 4AzH^4Cl = OsO^2(AzH^3)^4Cl^2 + 2KCl + 2H^2O$$

(W. Gibbs, *Amer. Chem. Journ.*, t. III, p. 233; 1881).

**Propriétés.** — La chlorure d'osmyldiammonium est légèrement soluble dans l'eau froide ; l'eau chaude le dissout d'abord, mais ne tarde pas à le décomposer, surtout à l'ébullition, avec dégagement de peroxyde d'osmium et dépôt d'une poudre noire (Frémy, *loc. cit.*, p. 523). Cette poudre, que Frémy considère comme du bioxyde d'osmium hydraté, présenterait, d'après Claus (*Bull. de l'Ac. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 180; 1863) les propriétés de l'hydrate d'osmioammonium (Voir p. 112), dont la formation pourrait s'expliquer par l'équation :

$$2OsO^2(AzH^3)^4Cl^2 + 3H^2O = OsO^4 + OsO(AzH^3)^2(OH)^2 + 4AzH^4Cl + 2AzH^3.$$

La présence d'acide chlorhydrique empêche cette décomposition (W. Gibbs, *loc. cit.*, p. 235).

L'eau tenant en dissolution des sels ammoniacaux ou de l'ammoniac ne dissout sensiblement pas le chlorure d'osmyldiammonium ; il en est de même de l'alcool (Frémy), et de l'acide chlorhydrique concentré, au moyen duquel on peut le précipiter de ses solutions (W. Gibbs).

La potasse le décompose avec dégagement d'ammoniac et formation d'osmiate de potassium (Frémy).

La chaleur le détruit avec dégagement d'azote, de sel ammoniac et d'eau, en donnant un résidu d'osmium métallique sous forme d'une masse poreuse grise :

$$OsO^2(AzH^3)^4Cl^2 = Os + 2Az + 2AzH^4Cl + 2H^2O.$$

Cette réaction fournit de l'osmium parfaitement pur ; elle ne donne lieu à aucune perte de métal par oxydation, si l'on prend la précaution d'effectuer la calcination dans un courant d'hydrogène, et de laisser refroidir le métal obtenu dans un courant de gaz carbonique (Frémy, Gibbs). Cette réaction constitue l'une des meilleures méthodes que l'on puisse employer pour la préparation de l'osmium métallique (Voir p. 8).

Les solutions, même très étendues, de chlorure d'osmyldiammonium, donnent avec le ferrocyanure de potassium une coloratiou violette ; c'est là une réaction très sensible, et très avantageuse pour la reconnaissance de l'osmium par voie humide. La matière dans laquelle on soupçonne, à l'état allié ou combiné, la présence de ce métal, étant chauffée au creuset d'argent avec de la potasse caustique et de l'azotate de potassium, on distille la masse fondue avec un excès d'acide azotique. Le résultat de la distillation, rendu alcalin par addition de potasse, est transformé en osmiate de potassium par une ou deux gouttes d'alcool ou d'azotite de potassium. On ajoute alors une dissolution de chlorure d'ammonium, puis de ferrocyanure, qui donne la coloration violette dont il s'agit. Il est facile de reconnaître de la sorte des quantités d'osmium trop faibles pour être décelées par l'odeur caractéristique du peroxyde (W. Gibbs, *loc. cit.*, p. 236).

Owsjannikow (*Bull. de l'Ac. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. XIII, p. 466 ; 1869) a proposé d'employer le chlorure d'osmyldiammonium, dans les recherches histologiques, à la place du peroxyde d'osmium, dont les propriétés corrosives et délétères rendent le maniement difficile (Voir pp. 74 et 81). Il a constaté, en effet, que ce chlorure exerce sur les tissus nerveux les mêmes effets que le peroxyde, sans présenter pour l'opérateur les mêmes inconvénients que lui.

**Composition.** — Comme on l'a vu plus haut (Voir p. 110), trois formules différentes ont été proposées pour représenter la composition du chlorure d'osmyldiammonium : celle de Frémy, qui l'envisage comme une combinaison d'osmiamide (?) et de chlorure d'ammonium :

$$OsO^2(AzH^2)^2,2AzH^4Cl ;$$

celle de Claus, qui en diffère par 4 atomes d'hydrogène en plus, et d'après laquelle ce chlorure serait un dérivé hydraté d'un radical ammoniacal non oxygéné :

$$Os(AzH^3)^4Cl^2,2H^2O ;$$

enfin celle de W. Gibbs, qui correspond à la même composition centésimale que celle de Frémy, et qui est celle que nous avons adoptée :

$$OsO^2(AzH^3)^4Cl^2.$$

W. Gibbs a fait voir (*loc. cit.*, p. 233) que la formule de Frémy expliquerait difficilement les réactions du sel dont il s'agit, celles notamment qui donnent naissance aux différents dérivés salins de ce corps qui seront étudiés plus bas. Il a montré également l'impossibilité matérielle à laquelle se heurte à la formule de Claus ; elle exigerait en effet, conformément à l'équation

$$OsO^4K^2 + 4AzH^4Cl = Os(AzH^3)^4Cl^2,2H^2O + 2KCl + O^2,$$

que la formation de ce corps fût accompagnée d'un dégagement d'oxygène. Or Frémy (*loc. cit.*, p. 523) a observé expressément que cette réaction ne donne pas d'autre produit secondaire que du chlorure de potassium, et W. Gibbs a vérifié lui-même, à plusieurs reprises, l'absence de tout dégagement gazeux. De plus, la formule de Claus comporte l'existence, dans le sel cristallisé, de 2 molécules d'eau de cristallisation, qui, selon toute vraisemblance et d'après les analogies, devraient être éliminées par l'action de la chaleur à une température inférieure à celle à laquelle le sel commence à se décomposer. Or W. Gibbs, ayant chauffé un poids donné du sel aux températures successives de 100°, 115°, 130°, 140° et 150°, avec séjour d'une heure à chacune de ces températures, n'a constaté qu'une perte totale de 0,59 p. 100, le sel ayant subi, dans ces conditions, un commencement de décomposition rendu évident par son changement d'aspect ; tandis que l'élimination d'une seule molécule d'eau eût exigé une perte de 4,64 p. 100 (W. Gibbs, *loc. cit.*, p. 234).

En revanche, les données analytiques de Frémy (*loc. cit.*, p. 522) et W. Gibbs (*loc. cit.*, p. 236) concordent parfaitement avec la formule proposée par ce dernier :

| | CALCULÉ | | FRÉMY | | | | W. GIBBS | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 52,73 | 53,60 | 53,30 | 53,60 | 53,10 | 53,20 | 52,96 |
| 2Cl | 70,9 | 19,58 | | 18,70 | | | 19,45 | |
| 4Az | 56,2 | 15,52 | | 15,10 | | | 15,89 | |
| 12H | 12,1 | 3,34 | | 2,70 | | | 3,46 | |
| 2O | 32,0 | 8,83 | | » | | | » | |
| $OsO^2(AzH^3)^4Cl^2$ | 362,2 | 100,00 | | » | | | » | |

## HYDRATE D'OSMYLDIAMMONIUM

$OsO^2(AzH^3)^4(OH)^2 + Aq$

La base correspondant au chlorure précédent n'est pas connue à l'état libre. Des solutions contenant cette base ont été préparées par Claus (*Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. I, p. 121; 1860), en faisant digérer une solution de ce chlorure avec de l'oxyde d'argent. Les liqueurs ainsi obtenues sont jaunes et présentent une forte réaction alcaline, bien qu'elles ne contiennent point d'ammoniaque libre; elles attirent fortement le gaz carbonique de l'air et neutralisent complètement les acides forts. Elles sont d'ailleurs peu stables et se détruisent facilement, surtout en présence d'un excès d'oxyde d'argent, en donnant du peroxyde d'osmium, de l'ammoniac et un précipité noir (Jacoby, cité par Claus, *Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 180; 1863).

On peut obtenir également une solution analogue à partir du sulfate d'osmyldiammonium, que l'on traite par l'eau de baryte. Elle est alors un peu plus stable, l'emploi de l'oxyde d'argent étant ainsi évité; néanmoins sa concentration est toujours accompagnée d'une décomposition complète (Jacoby, *loc.cit.*, p. 180).

## AZOTATE D'OSMYLDIAMMONIUM

$OsO^2(AzH^3)^4(AzO^3)^2 + Aq$

On prépare l'azotate de la base précédente en versant une solution d'osmiate de potassium dans une solution saturée et froide d'azotate d'ammonium; le sel se précipite au bout de quelques instants, sous la forme de cristaux jaune orangé, d'apparence granuleuse. C'est le moins stable des sels d'osmyldiammonium connus, car sa solution froide ne tarde pas à se décomposer avec mise en liberté de peroxyde d'osmium (W. Gibbs, *loc. cit.*, p. 238).

## SULFATE D'OSMYLDIAMMONIUM

$OsO^2(AzH^3)^4SO^4,H^2O$

Le sulfate d'osmyldiammonium peut être obtenu par digestion du chlorure avec du sulfate d'argent (Jacoby, *loc. cit.*, p. 180); mais il est plus simple de le préparer directement en versant une solution d'osmiate de potassium dans une solution concentrée et froide de sulfate d'ammonium. Il forme de petits cristaux jaune orangé, de couleur plus intense que celle de l'azotate précédent. Il est

très peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude (W. Gibbs, *loc. cit.*, p. 237).

| | CALCULÉ | | W. GIBBS |
|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 47,11 | 47,45 |
| $SO^4$ | 96,1 | 23,71 | 23,40 |
| 4Az | 56,2 | 13,86 | 13,99 |
| 14H | 14,1 | 3,48 | 3,51-3,56 |
| 3O | 48,0 | 11,84 | » |
| $OsO^2(AzH^3)^4SO^4,H^2O$ | 405,4 | 100,00 | » |

## OXALATE D'OSMYLDIAMMONIUM

$OsO^2(AzH^3)^4C^2O^4$

L'oxalate est le plus stable des sels d'osmyldiammonium. On le prépare directement, comme les sels précédents, par l'osmiate de potassium et l'oxalate d'ammonium. Il forme de beaux cristaux jaunes, peu solubles à froid (W. Gibbs, *loc. cit.*, p. 238).

| | CALCULÉ | | W. GIBBS |
|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 50,36 | 49,62 |
| $C^2O^4$ | 88,0 | 23,20 | 23,47 |
| 4Az | 56,2 | 14,82 | 14,94 |
| 12H | 12,1 | 3,19 | 3,30-3,32 |
| 2O | 32,0 | 8,43 | » |
| $OsO^2(AzH^3)^4C^2O^4$ | 379,3 | 100,00 | » |

## CHLOROPLATINATE D'OSMYLDIAMMONIUM

$OsO^2(AzH^3)^4Cl^2,PtCl^4$

Le chloroplatinate a été obtenu en faisant bouillir une dissolution d'acide chloroplatinique tenant en suspension du chlorure d'osmyldiammonium finement pulvérisé. Il forme de beaux cristaux jaune orangé, peu solubles dans l'eau froide (W. Gibbs, *loc. cit.*, p. 237).

| | CALCULÉ | | W. GIBBS |
|---|---|---|---|
| Os | 191,0 | 27,33 | 27,08 |
| Pt | 194,9 | 27,88 | 27,25 |
| 6Cl | 212,7 | 30,43 | » |
| $4AzH^3$ | 68,3 | 9,77 | » |
| 2O | 32,0 | 4,59 | » |
| $OsO^2(AzH^3)^4Cl^2,PtCl^4$ | 698,9 | 100,00 | » |

## BASES COMPLEXES

### DÉRIVÉES DE L'HYDRATE D'OSMYLDIAMMONIUM

A l'hydrate d'osmyldiammonium paraissent devoir se rattacher des bases plus complexes, encore très mal connues, dans lesquelles les 4 molécules d'ammoniac de cet hydrate seraient remplacées, en totalité ou en partie, par des molécules de composés ammoniacaux complexes, de nature minérale ou organique (W. Gibbs, *loc. cit.*, p. 239).

C'est ainsi que le chlorure lutéocobaltique $Co(AzH^3)^6Cl^3$, traité, en solution concentrée et froide, par l'osmiate de potassium, fournit un précipité brun, que l'acide chlorhydrique étendu transforme en beaux cristaux jaune orangé, solubles dans l'eau froide, décomposés par l'eau bouillante, et fournissant avec les chlorures d'or et de platine des sels bien cristallisés. L'analyse de ces cristaux a fourni :

| | |
|---|---|
| Osmium | 36,92 p. 100 |
| Cobalt | 9,78 |
| Azote | 13,51 |

nombres dont les rapports conduisent à une formule en $OsCo^2Az^{12}$; mais les autres éléments de cette formule n'ont point été déterminés. Les chlorures de plusieurs autres cobaltamines donnent lieu à des réactions semblables.

De même, le chlorure de palladodiammonium $Pd(AzH^3)^4Cl^2$ fournit, dans des conditions analogues, des cristaux jaune orangé, fournissant avec le chlorure de platine un sel de même couleur.

Enfin une solution d'osmiate de potassium donne de même, au contact de solutions froides et concentrées de certains chlorhydrates d'alcaloïdes (morphine, cinchonine, strychnine) des précipités blancs, facilement solubles dans l'acide chlorhydrique étendu. Ces dissolutions fournissent avec les chlorures d'or et de platine des précipités qui sont vraisemblablement les chloroaurates ou chloroplatinates de bases complexes répondant à la définition donnée plus haut (W. Gibbs, *loc. cit.*, p. 238).

# MASSE ATOMIQUE DE L'OSMIUM

La masse atomique de l'osmium a été déterminée pour la première fois en 1828 par Berzelius (*Ann. de Chim. et Phys.*, 2^e^ série, t. XL, p. 260; 1829), au moyen de l'analyse du chloroosmiate de potassium. Ce sel, bien desséché à chaud dans un courant de chlore, est réduit par l'hydrogène à haute température. Il reste un mélange d'osmium métallique et de chlorure de potassium, que l'on pèse, et dont on extrait ce dernier sel par des lavages; l'évaporation à sec des eaux de lavage, suivie d'une calcination au rouge naissant dans un creuset de platine, permet de peser le chlorure de potassium contenu dans ce mélange. L'osmium s'en déduit par différence. Voici les données numériques de l'expérience de Berzelius :

| | |
|---|---|
| Chloroosmiate de potassium........... | 1gr,3165 |
| Chlore éliminé par l'hydrogène........ | 0 ,3805 |
| Chlorure de potassium................ | 0 ,4010 |
| Osmium (par différence).............. | 0 ,5350 |

La masse atomique de l'osmium se déduit de ces résultats : 1° par comparaison avec le chlorure de potassium; en prenant pour les poids atomiques du chlore et du potassium les valeurs actuellement admises

$$O = 16{,}00 \text{ (base)}$$
$$Cl = 35{,}45$$
$$K = 39{,}11$$

on trouve :

$$Os\left(\text{par } \frac{Os}{2KCl}\right) = 198{,}95.$$

2° Par comparaison avec le chlore :

$$Os\left(\text{par } \frac{Os}{4Cl}\right) = 199{,}38.$$

Berzelius admet le nombre arrondi intermédiaire :

$$Os = 199,0 \text{ (pour } O = 16,00).$$

Frémy (*Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. XII, p. 515; 1844), dans un important Mémoire sur les acides métalliques, a déterminé par voie synthétique la composition du peroxyde d'osmium. Il faisait brûler dans un courant d'oxygène un poids connu d'osmium métallique et déterminait le poids de peroxyde formé, ce corps étant recueilli dans un tube refroidi, suivi d'un tube à absorption rempli de fragments de potasse. Il a obtenu ainsi les nombres suivants :

| | |
|---|---|
| Osmium.............. | 0gr,365 |
| Oxygène absorbé...... | 0 ,117, |

d'où l'on déduit, pour $O = 16,00$,

$$Os\left(\text{par } \frac{Os}{4O}\right) = 199,66,$$

nombre un peu plus élevé que celui de Berzelius. D'autre part Frémy annonce avoir obtenu, dans d'autres expériences qui n'ont point été publiées, des nombres inférieurs à celui de Berzelius; de sorte qu'il ne considère pas la masse atomique de l'osmium comme « définitivement fixée ». Il faut remarquer d'ailleurs qu'une synthèse analogue du peroxyde d'osmium, effectuée par Berzelius (*loc. cit.*, p. 277), mais dont celui-ci n'avait pas cru pouvoir tirer de conclusion au point de vue de la masse atomique de l'osmium, a fourni un nombre notablement plus faible :

| | |
|---|---|
| Osmium.................. | 0gr,275 |
| Oxygène absorbé.......... | 0 ,090, |

d'où

$$Os\left(\text{par } \frac{Os}{4O}\right) = 195,62.$$

Enfin H. Sainte-Claire Deville et H. Debray (*Ann. des Mines*, 5e série, t. XVI, p. 23;1859) ont obtenu, en mesurant la densité de vapeur du peroxyde d'osmium (Voir p. 73), un nombre qui s'écarte sensiblement de la densité théorique que l'on peut calculer à partir de la masse moléculaire de ce corps, et par suite de la masse atomique de l'osmium, en prenant pour cette masse le nombre de Berzelius. On a en effet, en prenant $Os = 199$, $O = 16$ :

| | |
|---|---|
| Densité de vapeur calculée........ | 9,15 |
| — — trouvée........ | 8,88. |

Ces nombres sont, il est vrai, peu éloignés l'un de l'autre; « mais ils diffèrent d'une manière insolite, en ce sens que le chiffre déterminé par l'expérience est ordinairement plus fort que le chiffre théorique : il faut donc admettre, ou qu'il

y a une cause perturbatrice tout à fait particulière au peroxyde d'osmium, de laquelle dépendrait cette différence et que nous aurions négligée, ce qui est fort possible; ou bien que l'équivalent de l'osmium doit être légèrement abaissé ».

On le voit, tous ces résultats, postérieurs à la déterminatiou de Berzelius, jetaient un doute sur l'exactitude du nombre obtenu par lui, qui semblait devoir être considéré comme trop élevé de quelques unités. De nouvelles déterminations étaient donc nécessaires.

Elles ont été effectuées, à deux reprises différentes, par K. Seubert (*Ber. der deutsch. Chem. Ges.*, t. XXI, p. 1839; 1888, et *Lieb. Ann.*, t. CCLXI, p. 257; 1891), et ont en effet conduit à abaisser de plusieurs unités le nombre de Berzelius. Nous allons les analyser en détail.

Bien que la synthèse du peroxyde d'osmium soit, *a priori*, le moyen le plus direct que l'on puisse employer pour la détermination de la masse atomique de l'osmium, l'extrême difficulté que présentent la condensation et la pesée intégrales de ce corps a obligé Seubert à avoir recours à des méthodes moins directes et à des composés plus complexes. Il s'est adressé aux chloroosmiates de potassium et d'ammonium et a fait l'analyse de ces sels, par des procédés déjà utilisés par lui pour la détermination des masses atomiques de l'iridium (*Ber. der deutsch. chem. Ges.*, t. XI, p. 1767; 1878) et du platine (*Lieb. Ann.*, t. CCVII, p. 1; 1881). Nous indiquerons successivement les moyeus employés pour la préparation de ces sels, les méthodes utilisées pour leur analyse, et les résultat de ces analyses.

**Préparation des sels.** — Pour la majeure partie de ses déterminations, et notamment pour celles qu'il a effectuées en 1891, Seubert a pris comme point de départ de l'osmium « purissimum » provenant d'une importante fabrique de produits chimiques. Les procédés employés pour obtenir ce métal exempt de métaux étrangers, ou pour vérifier qu'il en est exempt, ne sont point indiqués dans le Mémoire de Seubert; le nom seul du fabricant est cité comme garantie de la pureté du produit obtenu. Quelque renommé que soit ce nom, il y a là une lacune regrettable.

L'attaque de ce métal a été faite par la méthode de Berzelius (Voir p. 17). On mélange le métal finement divisé avec un poids égal de chlorure de potassium ou de sodium, et on chauffe le tout au rouge naissant dans un courant de chlore bien sec. La masse rouge qui résulte de cette attaque est un mélange de chloroosmiate et de chlorure alcalin; on élimine ce dernier sel par des lavages à l'eau glacée, puis on dissout le chloroosmiate dans l'eau chaude, et on le fait cristalliser par refroidissement. Le sel de potassium ainsi obtenu peut être employé tel quel; celui de sodium est, au contraire, employé à la préparation du sel d'ammonium par une double décomposition entre sa solution concentrée et une solution saturée de sel ammouiac. Le précipité rouge clair de chloroosmiate d'ammonium ainsi obtenu est lavé avec une solution de sel ammoniac, puis à l'eau glacée; on le fait enfin recristalliser dans l'eau pure.

Seubert a enfin préparé les sels destinés à ses dernières séries d'analyses, eu

transformant de la même façon le sel de sodium en chloroosmiate de potassium ou d'ammonium ; mais en employant, cette fois, au lieu de dissolutions aqueuses, des dissolutions dans l'alcool à 50° centésimaux. Dans ces conditions, ces chloroosmiates s'obtiennent à l'état de poudres cristallines très fines, qu'on lave avec de l'alcool à 50°, et que l'on fait recristalliser une dernière fois.

La dessiccation des sels ainsi obtenus a été effectuée dans le vide en présence d'anhydride phosphorique, après pulvérisation au mortier d'agate.

**Méthodes d'analyse.** — L'analyse de ces sels a été faite par les méthodes suivantes :

1° Le chloroosmiate d'ammonium est réduit dans un courant d'hydrogène à chaud ; on pèse l'osmium résultant de cette réduction. En outre, dans sa première série de déterminations (1888), Seubert recueillait dans des appareils absorbants le gaz chlorhydrique et le chlorure d'ammonium résultant de cette réduction, et dosait à l'état de chlorure d'argent le chlore total contenu dans ces corps. La masse atomique de l'osmium peut alors être calculée au moyen des trois rapports :

$$\frac{Os}{OsCl^6(AzH^4)^2}, \qquad \frac{OsCl^6(AzH^4)^2}{6AgCl}, \qquad \frac{Os}{6AgCl}.$$

Dans ses déterminations défiuitives (1891), il a renoncé au dosage du chlore total, qui lui avait fourni des nombres trop peu concordants ; la masse atomique de l'osmium se déduit alors du seul rapport :

$$\frac{Os}{OsCl^6(AzH^4)^2}.$$

2° Le chloroosmiate de potassium est réduit d'une façon analogue, par un courant d'hydrogène, sous l'action de la chaleur. Mais ici le résidu est un mélange d'osmium très divisé et de chlorure de potassium, dont le poids ne peut être obtenu avec certitude (fait déjà constaté par Seubert pour le mélange aualogue que fournit la réduction du chloroplatinate de potassium ; voir *Lieb. Ann.*, t. CCVII, p. 20 ; 1881). Le lavage à l'eau de ce résidu permet de séparer et de peser le chlorure de potassium, après calcination au rouge naissant dans un creuset de platine ; mais l'osmium isolé par ces lavages peut difficilement être pesé, vu la perte par oxydation qui ne peut manquer de se produire, soit pendant l'inciuération du filtre, soit même pendant la dessiccation sur un filtre taré (malgré ces difficultés, Seubert a, dans une de ses déterminations de 1888, pesé directement l'osmium ; le nombre ainsi obtenu uous semble devoir être laissé de côté). Enfin le gaz chlorhydrique résultant de la réduction du chloroosmiate est reçu dans des appareils absorbants et transformé en chlorure d'argent que l'on pèse.

L'ensemble de ces données, employées par Seubert dans ses recherches de 1888, permet de déduire la masse atomique de l'osmium des cinq rapports :

$$\frac{OsCl^6K^2}{2KCl}, \qquad \frac{OsCl^6K^2}{4AgCl}, \qquad \frac{Os}{OsCl^6K^2}, \qquad \frac{Os}{2KCl}, \qquad \frac{Os}{4AgCl}.$$

Dans ses recherches de 1891, Seubert a renoncé au dosage du chlore, pour la même raison que plus haut. De plus, il a complètement transformé la méthode de dosage de l'osmium, dont les défauts graves viennent d'être indiqués, en éliminant le chlorure de potassium, non plus par dissolution, mais par volatilisation. Le mélange d'osmium divisé et de chlorure de potassium, qui résulte de la réduction dans l'hydrogène, est porté au rouge blanc dans un tube de platine que traverse un courant d'hydrogène ; le chlorure de potassium (environ $0^{gr},3$) est complètement volatilisé au bout de 35 à 40 minutes de chauffe, et va se condenser dans les parties moins chaudes du tube, tandis que l'osmium reste seul dans la nacelle, sous une forme compacte qui en rend la pesée très facile. Après pesée, on vérifie que le métal, traité par l'eau, ne lui cède pas trace de chlorure alcalin.

D'autre part, le dosage du chlorure de potassium fourni par un poids donné de chloroosmiate a été fait par la méthode déjà employée en 1888, dans une série d'expériences indépendantes des précédentes.

Par suite, les rapports suivants peuvent être employés pour le calcul de la masse atomique :

$$\frac{Os}{OsCl^6K^2}, \quad \frac{2KCl}{OsCl^6K^2}, \quad \frac{Os}{2KCl}.$$

**Résultats.** — Voici enfin les résultats que fournisseut celles de ces déterminatious qui paraissent seules devoir être retenues, c'est-à-dire celles de 1891, et parmi celles de 1888, seulement celles obtenues par des méthodes conservées en 1891. Dans les tableaux qui suivent, les chiffres romains indiquent les séries d'expériences correspondant à chaque échantillon particulier du sel employé ; le chiffre arabe placé à la suite, entre crochets, indique le nombre de déterminations de chaque série. Enfin les calculs sont rapportés aux masses atomiques suivantes (L. Meyer et K. Seubert, *Die Atomgewichte der Elementen*, Leipzig, 1883) :

$$\begin{aligned} H &= 1,000 \text{ (base)} \\ Az &= 14,011 \\ O &= 15,96 \\ Cl &= 35,365 \\ K &= 39,032. \end{aligned}$$

On a dès lors :

1° Par l'analyse du chloroosmiate d'ammonium :

| | RAPPORT $\frac{Os}{OsCl^6(AzH^4)^2} = \frac{1}{100} \times$ | | Os = | |
|---|---|---|---|---|
| | min. et max. | moyenne | min. et max. | moyenne |
| 1888. I [3]. . . . . . | Min. 43,450<br>Max. 43,484 | 43,464 | Min. 190,71<br>Max. 190,98 | 190,83 |
| 1888. II [1]. . . . . . | » | 43,454 | » | 190,74 |
| 1891. III [2]. . . . . . | Min. 43,456<br>Max. 43,457 | 43,457 | Min. 190,75<br>Max. 190,77 | 190,76 |

2° Par l'analyse du chloroosmiate de potassium :

| | RAPPORT $\frac{Os}{OsCl^6K^2} = \frac{1}{100} \times$ | | Os = | |
|---|---|---|---|---|
| | min. et max. | moyenne | min. et max. | moyenne |
| 1891. I [4]....... | Min. 39,519<br>Max. 39,558 | 39,544 | Min. 189,66<br>Max. 189,96 | 189,85 |
| 1891. II [2]....... | Min. 39,521<br>Max. 39,555 | 39,538 | | |
| 1891. III [3]....... | Min. 39,562<br>Max. 39,593 | 39,571 | Min. 190,00<br>Max. 190,24 | 190,07 |

| | RAPPORT $\frac{2KCl}{OsCl^6K^2} = \frac{1}{100} \times$ | | Os = | |
|---|---|---|---|---|
| | min. et max. | moyenne | min. et max. | moyenne |
| 1888. I [1]....... | » | 31,000 | » | 189,72 |
| 1888. II [1]....... | » | 30,973 | » | 190,18 |
| 1891. I [3]....... | Min. 30,950<br>Max. 30,961 | 30,956 | Min. 190,31<br>Max. 190,48 | 190,39 |
| 1891. III [4]....... | Min. 30,898<br>Max. 30,922 | 30,910 | Min. 190,92<br>Max. 191,29 | 191,10 |

| | RAPPORT $\frac{Os}{2KCl} =$ | Os = | |
|---|---|---|---|
| | | minimum et maximum | moyenne |
| 1891. I et II [6 et 3].. | $\frac{39,544}{30,956}$ | Minimum 189,92<br>Maximum 190,18 | 190,07 |
| 1891. III [3 et 4].. | $\frac{39,571}{30,910}$ | Minimum 190,37<br>Maximum 190,67 | 190,48 |

Ces nombres sont, on le voit, peu concordants, les moyennes relatives à chaque série d'expériences variant entre 189,72 et 191,10. Seubert considère comme peu certains les nombres fournis par l'analyse du chloroosmiate d'ammonium, malgré leur concordance notable :

| | | |
|---|---|---|
| 1888 | I | 190,83 |
| 1888 | II | 190,74 |
| 1891 | III | 190,76 |

parce que ces nombres sont calculés au moyen de l'unique rapport $\frac{Os}{OsCl^6(AzH^4)^2}$, sans qu'il soit possible de contrôler ce résultat au moyen d'un autre rapport;

et surtout parce qu'il n'est pas certain que le chloroosmiate d'ammonium puisse être obtenu parfaitement exempt d'oxychlorure.

Seubert considère comme meilleurs les nombres fournis par l'analyse du sel de potassium, bien qu'ils soient beaucoup moins concordants ; et, laissant de côté ses nombres de 1888 :

| | | |
|---|---|---|
| 1888 | I | 189,72 |
| 1888 | II | 190,18, |

il retient seulement ceux de 1891 :

| | I et II | III |
|---|---|---|
| Par $\frac{Os}{OsCl^6K^2}$ | 189,85 | 190,07 |
| Par $\frac{2KCl}{OsCl^6K^2}$ | 190,39 | 191,10 |
| Par $\frac{Os}{2KCl}$ | 190,07 | 190,48 |

dont la moyenne générale est :

$$190,33 ;$$

et il adopte comme valeur finale le nombre arrondi :

$$Os = 190,3,$$

avec une incertitude pouvant s'élever à $\pm$ 0,4.

Ce nombre est rapporté à la base :

$$H = 1, \qquad O = 15,96.$$

Si, suivant l'usage généralement adopté aujourd'hui, on le rapporte à la base :

$$O = 16,00,$$

il devient :

$$Os = 190,78.$$

Étant donné le peu de concordance des résultats analytiques desquels ce nombre est déduit, on peut lui substituer avec tout autant de vraisemblance le nombre arrondi :

$$Os = 191.$$

C'est cette valeur que nous avons adoptée dans la rédaction de cet ouvrage. Pour les autres éléments, nous avons adopté les masses atomiques calculées par Clarke dans son 5e *Rapport du Comité des Poids atomiques* (*Chem. News*, t. LXXVIII, p. 239 ; 1897).

# INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Altmann (R.). — Ueber die Verwerthbarkeit der Corrosion in der mikroskopischen Anatomie. *Archiv. f. mikrosk. Anat.*, t. XVI, p. 471: 1879.

Anders (G.-L.). — Telephone transmitters. *Sc. Amer. Suppl.*, t. XVIII, 7201 ; 1884.

Auer von Welsbach (C.). — Nouvelle lampe électrique à incandescence. *Der Gastechniker*, année 1898, p. 83; — *Mercure scientifique*, année 1898, p. 132.

Behrens (H.). — Analyse qualitative microchimique, pp. 61 et 148 ; dans l'*Encyclopédie chimique*, t. IV; 1893.

Berzelius (J.-J.). — Recherches sur les métaux qui accompagnent le platine et sur la méthode d'analyser les alliages natifs ou les minerais de platine. *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XL, pp. 51, 138, 257 et 337 ; 1829.

— Nouvelles observations sur l'iridium et l'osmium. *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XLII, p. 185 : 1829.

— Untersuchen über Osmium-Iridium. *Pogg. Ann.*, t. XXXII, p. 232: 1834; — *Ann. des Mines*, 3e série, t. VII, p. 558 ; 1835.

— Traité de chimie minérale, végétale et animale, 2e éd. française, trad. par Hœfer et Esslinger sur la 5e éd. allemande ; 1846 et 1847. Osmium, t. II, p. 397; Oxydes, p. 402; Sulfures, p. 408 ; Sels, t. IV, p. 349 ; Chlorures, p. 350 ; Oxysels, p. 353.

Bleekerode (L.). — On electrical conductivity and electrolysis of chemical compounds. *Proc. Roy. Soc. London*, t. XXV, p. 322 ; 1877.

Bocking (M.). — Platinerz aus Borneo. *Lieb Ann.*, t. XCVI, p. 243 ; 1855.

Boussingault (J.-B.). — Sur la production, la constitution et les propriétés des aciers chromés. *Ann. de Chim. et Phys.*, 5e série, t. XV, p. 91 ; 1878.

Brauell (F.). — De acidi osmici in homines et animalia effectu. Kasan, 1849.

Breithaupt (A.). — Ueber einen Körper, der schwerer als Platin ist. *J. für Chemie* (*Schweigger*), t. LXIX, p. 1 ; 1833 ; — *Ann. des Mines*, 3e série, t. V, p. 586 ; 1834.

— Vorlaüfige chemische Untersuchen der schwersten metallischen Körper, der man kennt. *J. für Chemie* (*Schweigger*), t. LXIX, p. 96 ; 1833.

Brizard (L.). — Action des réducteurs sur les composés nitrosés de l'osmium. *Comptes Rendus*, t. CXXIII, p. 730 ; 1896.

— Sur la composition des osmiamates. *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. XXXI, p. 170 ; 1899.

Broesike (G.). — UeberOsmiumsaüre als Mikroskopischfärbemittel. *Medic. Centralblatt*, t. XVI, p. 833 ; 1878.

Bunsen (R.-W.). — Flammenreactionen. *Lieb. Ann.*, t. CXXXVIII, p. 257 ; 1866.

Butlerow (A.). — Ueber die oxydierende Wirkung der Osmiumsaüre auf organische Körper. *Bull. Phys.-Math. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. X, p. 177 ; 1852.

Certes (A.). — Sur l'Analyse micrographique des eaux. *Comptes Rendus*, t. XC, p. 1435 ; 1880.

Claus (Carl Ern.). — Untersuchung des Platinrückstandes nebst vorlaüfiger Ankundigung eines neuen Metalles. *Bull. Phys.-Math. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. III, p. 354; 1845; — et *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 3e série, t. VIII, p. 381; 1845.
— Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. *Bull. Phys.-Math. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 273; 1848; — et *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 3e série, t. XIV, p. 385; 1848.
— Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat, 1854.
— Ueber die Ammonium molecüle der Metalle. *Lieb. Ann.*, t. XCVIII, p. 317; 1854.
— Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. *Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. I, p. 97; 1860; — t. II, p. 158; 1860; — t. IV, p. 453; 1862; — t. VI, p. 145; 1863; — et *Rep. Ch. pure*, t. II, p. 211; 1860; — t. III, p. 121; 1861; — t. IV, p. 450; 1862; — *Bull. Soc. Chim.*, t. III, p. 115; 1865.
— Fragment einer Monographie des Platins und der Platinmetalle, 1865-1883; Saint-Pétersbourg, 1883.
Collet-Descotils (H.-V.). — Notice sur la cause des couleurs différentes qu'affectent certains sels de platine. *Ann. de Chimie*, t. XLVIII, p. 153; 1803.

Debray (H.). — Note sur la reproduction des osmiures d'iridium. *Comptes Rendus*, t. XCV, p. 878; 1882.
— Sur quelques alliages cristallisés des Métaux du Platine et de l'Etain. *Comptes Rendus*, t. CIV, p. 1470; 1887.
— Voir aussi Sainte-Claire Deville (H.) et Debray (H.).
Dœbereiner (J.-W.). — Mittheilungen über Osmium Irid, platinsaures Kalk und Platinoxydnatron. *Lieb. Ann.*, t. XIV, p. 15; 1835; — et *Ann. des Mines*, 3e série, t. XV, p. 445; 1839.
Dudley (W.-L.). — The action of gaseous hydrochloric acid and oxygen on the platinum metals. *Journ. of the Amer. Chem. Soc.*, t. XV, p. 272; 1893; — et *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. XII, p. 53; 1894.
Dufet (H.). — Notices cristallographiques (5e série). *Bull. de la Soc. franç. de Minéralogie*, t. XIV, p. 206; 1891; — Osmiamate de potassium, p. 214.
— Sur les ferro, ruthéno et osmiocyanures de potassium. *Comptes Rendus*, t. CXX, p. 377; 1895; — et *Bull. de la Soc. franç. de Minéralogie*, t. XVIII, p. 95; 1895.
— Notices cristallographiques (7e série). *Bull. de la Soc. franç. de Minéralogie*, t. XVIII, p. 414; 1895; — Osmiamate d'ammonium, p. 419.
Dulong (P.-L.) et Thenard (L.-J.). — Nouvelles observations sur la propriété dont jouissent certains corps de favoriser la combinaison des fluides élastiques. *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XXIV, p. 380; 1823.

Eichler (W.). — Beiträge zur Kenntniss einiger Osmiumverbindungen. *Bull. de la Soc. des Nat. de Moscou*, t. XXXII, no 1, p. 152; 1859.
Ellet (W.-H.). — New mode of obtaining Osmium. *Journ. of the Frankl. Instit.*, 2e série, t. XXI, p. 384; 1838.

Faraday (M.). — V. Stodart (J.).
Fischer (N.-W.). — Metallreduction auf nassem Wege, durch andere Metalle. *Pogg. Ann.*, t. XII, pp. 499 et 504; 1828; — *Journ. de Pharm. et de Chim.*, t. XVI, p. 133; 1830.
Fizeau (A.-H.-L.). — Tableau des dilatations par la chaleur de divers corps simples métalliques. *Comptes Rendus*, t. LXVIII, p. 1125; 1869.
Fourcroy (A.-F.) et Vauquelin (L.-N.). — Extrait d'un Mémoire sur le Platine. *Ann. de Chimie*, t. XLVIII, p. 177; 1803.
— Expériences sur le platine brut, sur l'existence de plusieurs métaux, et sur une espèce nouvelle de métal dans cette mine. *Ann. de Chimie*, t. XLIX, pp. 188 et 219; t. L, p. 5; 1804.
Fremy (E.). — Recherches sur les acides métalliques. *Comptes Rendus*, t. XVIII, p. 144; — et *Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. XII, p. 457; 1844.
— Mémoire sur l'Osmium. *Comptes Rendus*, t. XIX, p. 468; 1844.
— Nouvelles recherches sur les métaux qui accompagnent le platine dans sa mine. *Comptes Rendus*, t. XXXVIII, p. 1008; 1854.

— Nouvelles recherches sur la mine de platine. *Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. XLIV, p. 385; 1855.
— Recherches sur l'acide azoteux. *Comptes Rendus*, t. LXX, p. 61; 1870.
Frenkel (M.). — Beiträge zur Kenntniss der Palladiumverbindungen. *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. I, p. 217; 1892.
Fritzsche (J.). — Ueber eine vortheilhafte Methode der Aufschliessung des Osmiumiridium. *Bull. phys.-math. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. V, p. 186; 1847. — *J. de Pharm.*, sept. 1846.
Fritzsche (J.) et Struve (H.). — Ueber die Osmanosmiumsäure. *Bull. phys.-math. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 81; 1848; — *J. de Pharm. et de Chim.* 3e série, t. XII, p. 304; 1847.

Gehlen (A.-F.). — Beiträge zur Geschichte der neuern Untersuchen über die Platina. *N. allg. J. Chem.* (Gehlen), t. IV, p. 219; 1805.
Genth (F.-A.). — On some minerals which accompany gold in California. *Proc. Acad. nat. Sc. Philadelphia*, t. VI, p. 113; 1852; — *Ann. des Mines*, 5e série, t. IV, p. 130; 1853.
— On a probably new element with iridosmine and platinum of California. *Proc. Acad. nat. Sc. Philadelphia*, t. VI, p. 209; 1852; — *Ann. des Mines*, 5e série, t. III, p. 683; 1853.
Gibbs (W.) et Genth (F.-A.) — Preliminary notice of a new base containing osmium and the elements of ammonia. *Amer. J. of Sc.*, 2e série, t. XXV, p. 248; 1858; — *Rep. Ch. pure*, t. I, p. 326; 1859.
Gibbs (W.). — Researches on the platinum metals. *Amer. J. of Sc.*, 2e série, t. XXIX, p. 427; 1860.
— Researches on the platinum metals. *Amer. J. of Sc.*, 2e série, t. XXXI, p. 63; 1861: — t. XXXIV, p. 341; 1862; — t. XXXVII, p. 57; 1864; — *Rep. Ch. pure*, t. III, p. 268; 1861; — t. IV, p. 259; 1862; — *Bull. Soc. Chim.*, t. II, p. 39; 1864; — t. III, p. 285; 1865.
— On osmyl-ditetramin. *Amer. Chemical J.*, t. III, p. 233; 1881.
Gibson (A.-M.). — La nouvelle lampe électrique à incandescence du Dr Auer von Welsbach. *Electrical Review*, année 1898, p. 504; — *Monit. scientif.*, année 1899, p. 43.
Gilbert (L.-W.). — Ueber die neuen Metalle in der Platina und über das Palladium. *Ann. der Phys.* (Gilbert), t. XIX, p. 120; 1805.
Gouy (A.). — Recherches photométriques sur les flammes colorées. *Ann. de Chim. et Phys.*, 5e série, t. XVIII, p. 1; 1879.
Gulewitsch (W.). — Ueber die Verarbeitung von Osmiumrückstanden. *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. V, p. 126; 1894.

Hampe (W.). — Ueber die electrolytische Leitungsfähigkeit der Haloïdverbindungen. *Chem. Zeitung*, t. XII, p. 171: 1888.
Hermann (R.). — Ueber Irit und Osmit, zwei neue Mineralien. *Bull. de la Soc. des Nat. de Moscou*, t. IX, p. 215; 1836.
— Ueber einige dreifache Verbindungen von Osmium-, Iridium-, und Platinchlorid mit Chlorkalium und Chlorammonium. *Pogg. Ann.*, t. XXXVII, p. 407; 1836; — *Ann. des Mines*, 3e série, t. XI, p. 276, 1837.
— Ueber Ural-Orthit und Irit, zwei neue Mineralien. *J. f. prakt. Chem.*, t. XXIII, p. 273; 1841; — *Ann. des Mines*, 4e série, t. III, p. 852; 1843.
Hoffman (G.-C.). — Native platinum from Canada (British Columbia). *Trans. Roy. Soc. Canada*, t. V, 3e partie, p. 17; 1887.
Howe (J.-L.). — Bibliography of the metals of the Platinum Group. Smithsonian miscellaneous Collections, t. XXXVIII, n° 1084. Washington. 1897.
Huggins. — On the Spectra of some of the chemical elements. *Phil. Trans. London*, t. CLIV, p. 139; 1864.
Humboldt (A. von). — Sur le gisement du platine. *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. XXXII, p. 204; 1826.
Hunt (T.-S.). — Platinum and iridosmine in Canada. *Report Geol. Surv. Canada*, 1851-52, p. 120; — *Ann. des Mines*, 5e série, t. III, p. 683; 1853.

JACOBY (E.). — Monographia metalla Osmia (Dissertation). Saint-Pétersbourg, 1863.

JOHNSON (E.-J.). — On the application of native alloy for compass pivots. *Dingler's Polyt. J.*, t. LXXIX, p. 79; 1841.

JOLY (A.). — Recherches sur l'osmium; acide osmiamique et osmiamates. *Comptes Rendus*, t. CXII, p. 1442; 1891.

JOLY (A.) et VÈZES (M.). — Sur l'osmium métallique. *Comptes Rendus*, t. CXVI, p. 577; 1893.

JOSS (J.-R.). — Wichtige Bemerkung als Beitrag zur Zerlegung des Osmiumirids. *J. f. prakt. Chem.*, t. IV, p. 371; 1835.

KOLOSSOW (A.). — Neue Methode zur Bearbeitung der Gewebe mit Osmiumsäure. *Zeitsch. f. wissent. mikrosk.*, t. IX, p. 38; 1892.

LAUGIER (A.). — Nouvelle manière de retirer l'osmium du platine brut. *Ann. de Chimie*, t. LXXXIX, p. 191; 1814.

LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Séparation du Gallium. *Comptes Rendus*, t. XCVI, p. 1838; Séparation d'avec l'Osmium, p. 1839; 1883.

LIESEGANG (E.). — Platinmetalle in Photographie. *Dingler's Polyt. J.*, t. CCLXXXIII, p. 19; 1892.

MALLET (J.-W.). — On osmious acid and the position of osmium in the list of elements. *Amer. J. of Sc.*, 2e série, t. XXIX, p. 49; 1860; — *Rep. Ch. pure*, t. II, p. 209; 1860.

MARTIUS (C.-A.). — Ueber die Cyanverbindungen der Platinmetalle (Inaug. Dissertation). Göttingen, 1860. — *Lieb. Ann.*, t. CXVII, p. 357: 1861; — *Rep. Ch. pure*, t. IV, p. 97; 1862.

MERCIER (P.). — Sur une méthode générale de virage des épreuves photographiques aux sels d'argent, au platine et aux métaux du groupe du platine, *Comptes Rendus*, t. CIX, p. 949; 1889.

MEYER (E. von). — Ueber Osmiumoxysulfide. *J. f. prakt. Chem.*, 2e série, t. XVI, p. 77; 1877; — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXI, p. 313; 1879.

MORAHT (H.) et WISCHIN (C.). — Beiträge zur Kenntniss des Osmiums. *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. III, p. 153; 1893.

MOUL (H.-E.). La nouvelle lampe électrique à incandescence du Dr Auer von Welsbach. *Electrical Review*, année 1898, p. 541; — *Monit. scientif.*, année 1899, p. 45.

OSANN (G.). — Untersuchen der russischen Platina. *Pogg. Ann.*, t. VIII, p. 505; 1826; — t. XI, p. 311; 1827; — t. XIII, p. 283; 1828; — t. XIV, p. 329; 1828; — t. XV, p. 158; 1829.

OWSJANNIKOW (P.). — Ueber die Einwirkung der Osmiamidverbindung Fremy's auf thierische Gewebe. *Bull. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. III, p. 466; 1869.

PARKER (T.-J.). — On some applications of osmic acid to microscopic purposes. *J. Roy. microsc. Soc.*, t. II, p. 381; 1879.

PELLETAN. — A method of preserving the rotation infusoria, etc., with their organs extended. *J. Roy. microsc. Soc.*, t. I, p. 189; 1878.

PERSOZ (J.). — Mémoire sur la préparation de l'osmium et de l'iridium, et sur l'action du sulfate acide de potasse sur les métaux du platine en présence des chlorures alcalins. *Ann. de Chim. et Phys.*, t. LV, p. 210; 1834.

PHILIPP (J.). — Le platine et les métaux qui l'accompagnent. *Monit. Scientif.*, t. XX. p. 59; 1878.

PHILLIPS (F.-C.). — Untersuchen über die chemischen Eigenschaften von Gasen. *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. VI, pp. 213 et 229; 1894.

QUESNEVILLE (G.). — Une méthode pour séparer l'osmium et l'iridium de la mine de platine. *J. de Pharm. et de Chim.*, t. XVI, p. 557; 1830.

RANVIER (L.). — De l'emploi de l'acide perruthénique dans les recherches histologiques et de l'application de ce réactif à l'étude des vacuoles des cellules caliciformes. *Comptes Rendus*, t. CV. p. 145; 1887.

— Traité technique d'histologie, 2e édition: Paris, 1889

REGNAULT (V.). — Recherches relatives à l'action de la vapeur d'eau à une haute température sur les métaux. *Ann. de Chim. et Phys.*, 2e série, t. LXII, p. 337 ; 1836.
— Mémoire sur la chaleur spécifique de quelques corps simples. *Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. XLVI, p. 257 ; 1856.
— Sur la chaleur spécifique. *Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. LXIII, p. 5 ; 1861.
ROSE (G.). — Ueber die im Oural vorkommenden krystallisirten Verbindungen von Osmium und Iridium. *Pogg. Ann.*, t. XXIX, p. 452 ; 1833 ; — et *Ann. des Mines*, 3e série, t. VI, p. 270 ; 1834.
— Ueber die Krystallform der rhomboëdrischen Metalle. *Pogg. Ann.*, t. LXXVII, p. 149 ; 1849.
ROSE (H.). — Traité de Chimie analytique, édition française originale ; Osmium, t I, pp. 213 à 220 ; t. II, pp. 328 à 345. Paris, 1859.

SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.). — Propriétés toxiques de l'acide osmique. *Comptes Rendus*, t. LXXVIII, p. 1509 ; 1874.
SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.) et DEBRAY (H.). — Du platine et des métaux qui l'accompagnent. *Ann. des Mines*, 5e série. t. XVI, p. 1 ; 1859 ; — et *Ann. de Chim. et Phys.* 3e série, t. LVI, p. 385 ; 1859.
— De la métallurgie du platine et des métaux qui l'accompagnent. *Ann. des Mines*, 5e série, t. XVIII, pp. 71 et 325 ; 1860 ; — et *Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. LXI, p 5 ; 1861.
— Sur la métallurgie du platine. *Comptes Rendus*, t. LIV, p. 1139 ; 1862.
— De l'Osmium. *Comptes Rendus*, t. LXXXII, p. 1076 ; 1876.
— Dissociation des oxydes de la famille du platine. *Comptes Rendus*, t. LXXXVII, p. 441 ; 1878.
— Note sur quelques alliages explosifs du zinc et des métaux du platine. *Comptes Rendus*, t. XCIV, p. 1557 : 1882.
SCHARNWEBER (L.). — Kohlenhalterspitze für elektrische Bogenlampen, aus Osmiridium, Platin oder Platiniridium. D. R. Patent, n° 35395, July 12, 1885 ; — *Dingler's Polyt. J.*, t. CCLXI, p. 314 ; 1886.
SCHIFF (H.). — Zur Kenntniss der metallhaltigen Ammoniumderivate. *Lieb. Ann.*, t. CXXIII, p. 1 ; 1862.
SCHNEIDER (W. von). — Ueber Abscheidung des reinen Platin und Iridium. *Lieb. Ann. Supplbd.*, t. V, p. 267 ; 1867.
SEUBERT (K.). — Ueber das Atomgewicht des Osmiums. *Ber. der deutsch. Chem. Ges.*, t. XXI, p. 1839 ; 1888 ; — et *Bull. Soc. Chim.*, t. L, p. 363 ; 1888.
— Ueber das Atomgewicht des Osmiums. *Lieb. Ann.*, t. CCLXI, p. 257 ; 1891 : — et *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. VIII, p. 50 ; 1892.
— Die Atomgewichte der Platinmetalle. *Lieb. Ann.*, t. CCLXI, p. 272 ; 1891 : — et *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. VIII, p. 50 ; 1892.
STODART (J.) et FARADAY (M.). — On the alloys of steel. *Phil. Trans. London*, t. CXII, p. 253 ; 1822 ; — et *Ann. de Chim. et Phys.*, t. XXI, p. 62 ; 1822.
STRUVE (H.). — V. Fritzsche (J.).
SULC (Ot.). — Die Verflüchtigung des Osmiums als $OsO^4$ im Luft oder Sauerstoffstrome. *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. XIX, p. 332 ; 1899.
SVANBERG (L.-F.). — Platin-Analysen. *Pogg. Ann.*. t. XXXVI, p. 471 ; 1835 ; — et *Ann. des Mines*, 3e série, t. VII, p. 557 ; 1836.
— Sur l'acide osmique. *Oefversigt Akad. Förhand.*, t. III, p. 36 ; 1846 ; — et *Rapport annuel sur les progrès de la Chimie* (Berzelius), année 1847. p. 98.

TENNANT (S.). — On two metals found in the black powder remaining after the solution of platina. *Phil. Trans. London*, t. XCIV, p. 411 ; 1804 ; — *Ann. de Chimie*, t. LII, p. 47 ; 1804.
THALÉN (R.). — Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. *Ann. de Chim. et Phys.*, 4e série, t. XVIII, p. 202 : 1869.
THENARD (L.-J.). — V. Dulong (P.-L.).

VAUQUELIN (L.-N.). — Mémoire sur l'iridium et l'osmium. *Ann. de Chimie*, t. LXXXIX. pp. 150 et 225 ; 1814.
— V. aussi Fourcroy (A.-F.).

Vèzes (M.). — Die Verflüchtigung des Osmiums im Luft oder Sauerstoffstrome. *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. XX, p. 230, 1899.
— Voir aussi Joly (A.).
Weltzien (C.). — Ueber die Ammoniummolecüle der Metalle. *Lieb. Ann.*, t. XCVII, p. 19, et t. C, p. 108; 1856.
Werner (A.). — Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. III, p. 267; 1893; — t. VIII, pp. 153 et 189; — t. IX, p. 382; 1895; — *Bull. Soc. Chim.*, 3ᵉ série, t. XVIII, p. 1292; 1897.
Wischin (C.). — V. Moraht (H.).
Woehler (F.). — Sur l'extraction de l'iridium et de l'osmium du résidu noir de platine. *Ann. de Chim. et Phys.*, 2ᵉ série, t. LIV, p. 317; 1833.
— Ueber die Gewinnung von Iridium und Osmium aus dem Platinrückstand. *Pogg. Ann.*, t. XXXI, p. 161; 1834.
— Osmium-Iridium im verarbeitetem Gold. *Lieb. Ann.*, t. XXIX, p. 336; 1839; — *Ann. des Mines*, 3ᵉ série, t. XVII, p. 672; 1840.
— Ueber ein neues Mineral von Borneo. *Lieb. Ann.*, t. CXXXIX, p. 116; 1866; — *Ann. de Chim. et Phys.*, 4ᵉ série, t. IX, p. 515; 1866.
— Zur Kenntniss des Osmiums. *Lieb. Ann.*, t. CXL, p. 253; 1866; — *Bull. Soc. Chim.*, t. VII, p. 396; 1867.
— Ueber das Verhalten einiger Metalle im electrischen Strome. *Lieb. Ann.*, t. CXLVI, p. 375; 1868; — *Bull. Soc. Chim.*, t. X, p. 352; 1868.
— Vorkommen des Laurits im Platinerz von Oregon. *Lieb. Ann.*, t. CLI, p. 374; 1869.
Wollaston (W.-H.). — Sur la préparation de l'Osmium. *Ann. de Chim. et Phys.*, t. XLI, p. 414; 1829.

# TABLE DES MATIÈRES

Tours. — Imprimerie Deslis Frères

# RUTHÉNIUM

PAR

A. JOLY

Professeur adjoint à la Faculté des sciences,
Maître de conférences à l'École normale supérieure.

---

**Ru**

Masse atomique = 101,4.

## HISTORIQUE.

Le ruthénium est le plus rare des métaux du groupe du platine. Il a été découvert en 1843 par Claus, professeur à l'Université de Dorpat, dans les résidus de la mine de platine insolubles dans l'eau régale (*osmiures d'iridium*).

En 1828, Osann (*Pogg. Ann.*, t. XIV, p. 329) annonçait la présence dans les résidus de la mine de platine de Sibérie de deux métaux nouveaux, le *pleuranium* et le *ruthénium*. En reprenant l'étude de ces résidus, Claus reconnut que les produits isolés par Osann étaient des mélanges complexes de silice, d'acide titanique, de zircone et de divers métaux du groupe du platine ou de métaux communs; il put cependant caractériser nettement l'existence d'un élément dont les propriétés étaient en général fort différentes de celles qu'Osann assignait à ses deux métaux, mais dont un des oxydes se rapprochait d'un composé oxygéné du ruthénium d'Osann. Il conserva à l'élément nouveau le nom de *ruthénium*.

Les résidus de la mine de platine insolubles dans l'eau régale renferment un nombre considérable de composés minéraux dont l'attaque et la séparation sont fort difficiles; la séparation du ruthénium, au moment où elle a été abordée par Claus, ne pouvait être que fort imparfaite. L'étude du nouveau métal a été poursuivie par le savant professeur de l'Université de Dorpat pendant de longues années, de 1843 à 1863. C'est seulement en 1859 que la découverte, faite par Claus, d'un composé oxygéné volatil, le peroxyde de

ruthénium, vint fournir un moyen précis d'effectuer la séparation du ruthénium d'avec les autres éléments du groupe du platine.

Le travail de Claus reste un modèle de patience et de sagacité. H. Sainte-Claire Deville et H. Debray ont rendu à Claus pleine justice, en disant en 1859 (*Du platine et des métaux qui l'accompagnent*, p. 29) : « Nous ne terminerons pas cet article sans rendre un éclatant hommage à la sagacité et à la précision avec lesquelles l'auteur de la découverte du ruthénium, M. Claus, a traité ce sujet, sur lequel il n'aurait laissé rien à faire, s'il avait eu à sa disposition les méthodes par voie sèche dont nous avons fait usage presque exclusivement. Cependant nous savons par expérience combien ce sujet est difficile, surtout quand on veut obtenir des résultats aussi précis que ceux qui sont consignés dans les beaux Mémoires de M. Claus. »

La séparation du ruthénium à l'état pur, à peu près impossible à réaliser jusqu'au moment où Claus découvrit un composé oxygéné volatil de ce métal, est devenue de ce fait absolument rigoureuse, quoique pénible il est vrai et même dangereuse lorsqu'il s'agit de manier des masses considérables d'un corps aussi peu stable. L'étude du ruthénium métallique ainsi purifié a été reprise par H. Sainte-Claire Deville et H. Debray en 1860.

Plus récemment, H. Debray et A. Joly (1887-1888) ont entrepris d'effectuer une revision complète de la monographie du ruthénium. Interrompues brusquement par la mort de celui qui avait été pendant de si longues années associé aux travaux de H. Deville, ces recherches ont été continuées jusqu'à ce jour (1888-1895). Elles ont pu mettre en évidence des faits nouveaux, quelquefois bien inattendus, rectifier des erreurs de détail dues à ce que les premiers travaux de Claus, effectués sur un métal imparfaitement purifié, n'avaient pu être repris jusqu'ici faute de matériaux suffisants. Quelles que soient les rectifications faites, le travail de Claus reste entier, et ce sera l'éternel honneur du savant professeur de Dorpat d'avoir découvert un métal nouveau, si rare, si ntimement uni aux éléments les plus disparates et les plus difficiles à caractériser.

## ÉTAT NATUREL.

Le ruthénium accompagne l'osmium et l'iridium dans les *osmiures d'iridium* qui restent à l'état insoluble quand on attaque le minerai de platine par l'eau régale ; il paraît y remplacer l'osmium comme élément isomorphe (voy. *Osmiures d'iridium*).

Certaines variétés d'osmiures renferment fort peu de ruthénium. Voici d'ailleurs, d'après H. Sainte-Claire Deville et Debray, les teneurs en ruthénium des échantillons qu'ils ont analysés (*Ann. chim. et phys.* [3], t. LVI, p. 481) :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Osmiure de Colombie | 6,37 | pour | 100 |
| — de Californie | 0,50 | — | 100 |
| — d'Australie | 5,22 | — | 100 |
| — de Russie | 0,20 | — | 100 |
| — de Russie (paillettes) | 8,49 | — | 100 |
| — de Russie (lamelles) | 4,68 | — | 100 |

La *laurite* est un sulfure naturel, probablement $Ru^2S^3$, renfermant un peu d'osmium ; la présence de ce minéral a été signalée par Wöhler dans les mines de platine de Bornéo et dans celles de l'Orégon.

### PRÉPARATION.

On extrait toujours le ruthénium des résidus de la préparation de l'iridium, par des procédés qui varient suivant la méthode employée, mais qui, en dernière analyse, reviennent à attaquer le résidu métallique dans lequel le ruthénium s'est accumulé par un mélange d'azotate de potassium et de potasse dans une capsule d'argent (méthode de Claus). Après refroidissement, la masse, qui est noire ou brune, est reprise par l'eau ; le liquide orangé, qui est du ruthénate de potassium, séparé par le repos et la décantation d'un précipité qui contient les autres métaux de la mine de platine, moins toutefois l'osmium qui a dû être éliminé tout d'abord, est additionné d'acide azotique qui précipite le ruthénium sous la forme d'un précipité noir; on peut aussi réduire le ruthénate alcalin par l'alcool. Le précipité est lavé, calciné et réduit par l'hydrogène ou plus simplement par le gaz de l'éclairage. Cette réduction se fait aisément dans une capsule de porcelaine chauffée sur un fourneau à gaz et surmontée d'un entonnoir dont le col, recourbé à angle droit, est muni d'un caoutchouc par lequel on amène le gaz réducteur. Pour ces réductions préliminaires, alors que le métal est encore impur, il est plus simple d'employer le gaz de l'éclairage (fig. 1). Le métal est lavé de nouveau à l'acide chlorhydrique et à l'acide fluorhydrique, calciné et réduit.

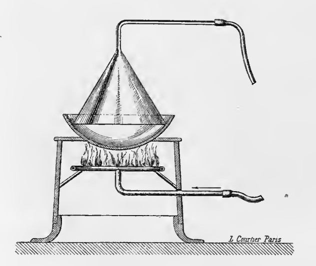



Fig. 1.

Le métal ainsi préparé est impur. Si, théoriquement, le rhodium et l'iri-

dium ne se dissolvent pas dans le flux alcalin, dans les conditions où l'on se place pour attaquer le ruthénium, il n'en est plus ainsi quand les métaux sont mélangés. Le métal réduit doit être attaqué de nouveau par le mélange d'azotate de potassium et de potasse, précipité par l'acide azotique ou mieux encore, si l'on veut avoir un métal exempt de tout métal étranger, transformé en peroxyde.

Le peroxyde, purifié par une seconde distillation avec de l'eau et dans un courant de chlore, est transformé soit en oxyde noir intermédiaire au contact de l'eau bouillante, puis en bioxyde, soit en sesquichlorure ; la réduction de l'oxyde ou du chlorure par l'hydrogène pur donne le métal. Il est indispensable pour avoir le métal pur d'opérer ainsi, c'est-à-dire de prendre comme point de départ de la préparation le peroxyde volatil. Le ruthénium partage donc avec l'osmium ce privilège de pouvoir être séparé par distillation des autres métaux de la mine de platine ; ses réactions deviennent alors remarquablement nettes et, bien que ces opérations successives destinées à le purifier soient délicates et surtout pénibles, l'opérateur ne doit pas renoncer à y avoir recours, s'il tient à se mettre à l'abri des réactions douteuses qu'entraîne la présence de petites quantités d'iridium ou de rhodium.

Le ruthénium obtenu en réduisant un de ses oxydes ou le sesquichlorure par l'hydrogène est amorphe.

*Ruthénium cristallisé.* — Le ruthénium est cristallisé lorsqu'on le sépare de son alliage avec l'étain dans un courant de gaz chlorhydrique.

On broie l'alliage très finement dans un mortier et on l'introduit dans une nacelle en charbon purifiée par le chlore ; on chauffe fortement dans un tube en porcelaine traversé par un courant de gaz chlorhydrique pur et sec jusqu'à ce que la matière ne perde plus de poids. L'étain est volatilisé à l'état de chlorure stanneux et la totalité du ruthénium se retrouve sous la forme d'une poudre cristalline (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray).

H. Sainte-Claire Deville et Debray ont encore obtenu du ruthénium cristallisé en chauffant, à la plus haute température que puissent supporter des creusets de terre, un mélange intime de ruthénium amorphe très divisé, de pyrite et de borax. On a ainsi du ruthénium en petits cristaux cubiques, accolés les uns aux autres de manière à figurer des feuilles de fougère. L'analyse n'y décèle que 1 pour 100 de fer environ (*Compt. rend. Acad. des sciences*, t. LXXXIX, p. 590, 1879).

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le métal réduit par l'hydrogène de l'un de ses oxydes amorphes est pulvérulent, gris, terne ; celui qui résulte de la réduction du sesquichlorure forme une masse poreuse, dont la surface possède la couleur et l'éclat du platine. En réduisant par l'hydrogène le bioxyde cristallisé, on obtient un métal d'apparence cristalline ; la dissociation au rouge blanc de ce même bioxyde laisse un

ruthénium en petits grains cristallins, doués d'un vif éclat métallique, plus blancs que le platine. Fondu dans l'arc électrique, le ruthénium ressemble tout à fait au platine par sa couleur et par son éclat.

*Densité*. — Claus, qui n'avait à sa disposition qu'un ruthénium poreux, avait obtenu pour densité le nombre 8,6.

En opérant sur un petit globule de ruthénium fondu du poids de quelques grammes, H. Sainte-Claire Deville et H. Debray ont obtenu un nombre plus élevé : 11,4. Cette densité est encore trop faible évidemment, car le métal était mal fondu, bulleux. Le ruthénium métallique cristallisé a fourni, en 1876, aux mêmes expérimentateurs, une densité plus élevée ; prise à 21° et ramenée à zéro, elle était 12,261. En raison de son mode de préparation, le métal pouvait retenir un peu d'iridium et d'osmium ; aussi ce nombre est-il trop élevé.

Violle a déterminé la densité d'un métal très pur qui avait été obtenu au cours des recherches de A. Joly sur la masse atomique du ruthénium (*Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CVIII, p. 946). Le métal provenait de la réduction du bioxyde par l'hydrogène ; il était pulvérulent et son poids s'élevait à 150 grammes.

On a eu ainsi, toutes corrections faites :

$$D_0 = 12,002.$$

Le même métal, fondu dans l'arc électrique, pulvérisé, lavé à l'acide chlorhydrique, puis à l'acide fluorhydrique, a donné :

$$D_0 = 12,063.$$

(A. Joly, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CXVI, p. 430, 1893).

*Dilatation*. — Fizeau (*Annuaire du Bureau des Longitudes*) a déterminé le coefficient de dilatation linéaire du ruthénium sur des échantillons qui lui avaient été remis par H. Sainte-Claire Deville et Debray :

| | I | II |
|---|---|---|
| Métal demi-fondu ............ | 0,00963 | 0,00991 |
| Métal en poudre comprimée... | 0,00767 | 0,00776 |

I. Accroissement moyen pour 1° entre zéro et 40°.
II. Accroissement moyen pour 1° entre zéro et 100°.

*Chaleur spécifique*. — Une détermination de la chaleur spécifique est due à R. Bunsen (*Pogg. Ann.*, t. CXLI, p. 1). Utilisant le nouveau calorimètre de glace qu'il avait imaginé, Bunsen a trouvé entre 99°,6 et zéro (poids de matière : 1gr,7927) :

$$c = 0,0611.$$

Avec le même métal qui avait servi à déterminer la masse atomique, puis la densité, A. Joly a obtenu, en opérant sur 17 grammes de métal, au calorimètre de glace, entre zéro et 20° :

$$c = 0{,}0595.$$

*Fusion.* — Le ruthénium est, après l'osmium, le plus réfractaire des métaux du groupe. Il faut le dard le plus vif du chalumeau oxyhydrique pour en fondre de petites quantités ; et encore doit-on placer le métal à la distance de 2 ou

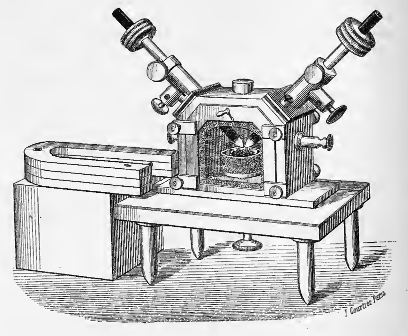



Fig. 2.

3 millimètres de l'extrémité du chalumeau, au point où la température est maximum, sans quoi on ne réussit pas. Pendant cette opération, le métal s'oxyde ; on perçoit l'odeur du peroxyde, les fumées qui se dégagent déposent sur la chaux qui sert de support un enduit brun. Le ruthénium fondu est oxydé superficiellement ; sa structure est caverneuse, il est très cassant et très dur (H. Deville et H. Debray, *Ann. des Mines*, t. XVI, 1859).

En quelques minutes, 16 grammes de ruthénium chauffés au chalumeau ont fondu en perdant 5 grammes qui ont été transformés en fumée d'oxyde (H. Deville et H. Debray, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. LXXX, p. 458, 1875).

La fusion du ruthénium peut être facilement obtenue dans l'arc électrique. On se met à l'abri de l'oxydation en opérant avec le petit four électrique clos de Ducretet et Lejeune (fig. 2). Avec un courant de 70 volts et 35 ampères, on

fond, en quelques secondes, de 1 à 5 grammes de ruthénium sans perte appréciable. Près de 2 kilogrammes de ruthénium ont été ainsi grenaillés. Le four électrique est disposé de telle sorte qu'il soit possible d'y faire passer un courant gazeux ; si l'on fond le ruthénium dans une atmosphère de gaz carbonique, la surface des globules conserve après fusion l'éclat métallique. La grenaille a été réunie en globules plus volumineux en opérant cette fois avec un courant plus intense et dans un four électrique en chaux, qui ne diffère de celui que H. Sainte-Claire Deville et Debray employaient pour

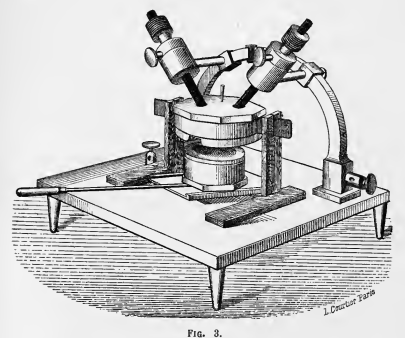



Fig. 3.

la fusion du platine au chalumeau qu'en ce que le couvercle supérieur laisse passer, sans frottement, les deux charbons conducteurs inclinés à 45° environ (fig. 3). Ce couvercle est plus large que le creuset proprement dit ; celui-ci est supporté par une plate-forme métallique qui peut recevoir deux mouvements, l'un de translation, l'autre de rotation, ce qui permet d'amener successivement toutes les parties de la masse métallique dans la zone centrale et d'opérer au commencement de l'opération une fusion partielle, une sorte de fritte qui soude les globules. Un aimant puissant placé dans le voisinage du creuset dirige l'arc électrique perpendiculairement au champ magnétique et agit comme le dard d'un chalumeau gigantesque. Si, au moment où l'on veut opérer la fusion définitive, on augmente l'intensité du dard électrique, de façon à porter en quelques minutes le métal, maintenu incandescent entre les parois du four déjà fortement chauffées, à une température bien supérieure à sa température de fusion, le métal se réunit en une seule masse fluide et la perte

par volatilisation et par oxydation est insignifiante. C'est à peine si l'on perçoit l'odeur si caractéristique du peroxyde de ruthénium. Pendant la période du refroidissement, le culot métallique s'oxyde et se recouvre d'une couche très mince d'ailleurs de bioxyde bleu foncé. Une très petite quantité de cet oxyde recouvre la chaux ou forme avec celle-ci une combinaison saline. Après un séjour de quelques instants dans l'acide chlorhydrique ou dans l'eau régale qui enlèvent la chaux ruthénifère sans attaquer le métal, puis dans l'acide fluorhydrique, le culot métallique est chauffé dans une atmosphère d'hydrogène; le métal apparaît alors avec tout son éclat. Si l'oxydation superficielle a été plus prononcée, la couleur est grise et il faut polir le métal pour lui donner l'éclat métallique.

La dureté du métal fondu est comparable à celle de l'iridium; les limes les mieux trempées ont peine à l'entamer. Pour former une facette plane, il faut l'user au tour du lapidaire; ces facettes sont susceptibles de recevoir un très beau poli. La masse du culot fondu est caverneuse; on observe d'ailleurs fréquemment un rochage au moment de la solidification. Aussi le métal est-il cassant et se laisse-t-il pulvériser au tas d'acier (A. Joly, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CXVI, p. 430).

La température de fusion du ruthénium n'a pas été jusqu'ici déterminée. Mais, si l'on compare, dans des conditions de chauffage identiques, la fusibilité du ruthénium avec celles du rhodium et de l'iridium, on peut dire que le point de fusion de ce métal est supérieur à celui de l'iridium (1950°) et qu'il doit être supérieur aussi à celui du rhodium. L'ordre de fusibilité serait, pour les trois métaux légers du groupe :

Palladium, Rhodium, Ruthénium;

c'est l'ordre inverse des masses atomiques.

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Le ruthénium, quel que soit son état de division, n'est pas, comme l'osmium, oxydable dans l'air ou dans l'oxygène à la température ordinaire.

Chauffé dans un moufle au rouge vif, il s'oxyde superficiellement et tend à se transformer en bioxyde dont il conserve, après refroidissement, la couleur bleue caractéristique; la transformation en bioxyde est incomplète encore au bout de cinq heures de chauffe au rouge vif. Il faut pulvériser le mélange de métal et d'oxyde dans un mortier d'agate, c'est-à-dire renouveler les surfaces, et le chauffer de nouveau pour obtenir un produit bleu dont la composition se rapproche de plus en plus de celle du bioxyde. L'oxydation est plus rapide, mais encore incomplète quand on chauffe le métal très divisé dans un courant d'oxygène, à la plus haute température que puisse supporter un tube de porcelaine.

Fondu dans la flamme du chalumeau oxyhydrique, il s'oxyde rapidement et

brûle en donnant une fumée noire d'un produit oxydé, en même temps qu'on perçoit l'odeur du peroxyde, odeur qui rappelle celle de l'ozone.

La formation directe du peroxyde volatil est d'ailleurs observable dans tous les cas où le métal s'oxyde au rouge. Même par calcination dans un moufle, le ruthénium subit de ce chef une perte de poids dont on doit se préoccuper dans les analyses, perte de poids qui devient d'autant plus importante que la température est plus élevée et que la durée de chauffe se prolonge (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Compt. rend.*, t. LXXXIII, p. 926; *Ann. chim. et phys.* [3], t. LVI, p. 111; H. Debray et A. Joly, *Compt. rend.*, t. CVI, p. 100).

Le soufre ne s'unit pas directement au ruthénium; mais, si l'on chauffe celui-ci avec un mélange de pyrite naturelle et de borax, on reproduit le sulfure naturel ou *laurite* (H. Deville et H. Debray, *Compt. rend.*, t. LXXXIX, p. 587).

Le ruthénium en poudre est attaqué au-dessous du rouge sombre par le fluor et fournit un fluorure volatil dont la vapeur, fortement colorée, est très dense (H. Moissan, *Ann. chim. et phys.* [6], t. XXIV, p. 249).

Le chlore attaque directement le ruthénium métallique très divisé, soit à 360°, soit à 440°, soit au rouge sombre : la réaction est toujours incomplète et donne un sesquichlorure (A. Joly); on aurait ainsi le bichlorure, d'après Claus. L'attaque est très sensiblement complète à 360° ou à 440°, et l'on a le sesquichlorure anhydre quand on opère dans un mélange de chlore et d'oxyde de carbone (A. Joly) : si le métal est mélangé avec un excès de sel marin ou de chlorure de potassium, le chlore sec, agissant au rouge sombre, le transforme intégralement en sesquichlorure double alcalin.

Le ruthénium n'est pas attaqué par les acides ou par les mélanges d'acides. Les hypochlorites alcalins le dissolvent avec la plus grande facilité, à la température ordinaire, et donnent du peroxyde de ruthénium volatil.

Fondu dans une capsule d'argent avec de l'azotate de potassium et de la potasse, il est intégralement dissous lorsqu'il est pur, et transformé en une masse d'un vert foncé de perruthénate, que l'eau transforme en ruthénate dont la dissolution est orangée.

La réaction des hypochlorites alcalins et l'attaque par le mélange d'azotate de potassium et de potasse sont caractéristiques du ruthénium; elles permettent, lorsqu'on a éliminé l'osmium, de le distinguer immédiatement des autres métaux de la mine de platine. C'est en s'appuyant sur cette réaction et sur la transformation du ruthénate en peroxyde volatil que l'on sépare le ruthénium des autres métaux du groupe, sauf toutefois de l'osmium.

Chauffé avec de la potasse et du cyanure de potassium, le ruthénium est attaqué; en reprenant par l'eau, on dissout un ruthénocyanure $RuCy^6K^4$, qui, par ses propriétés chimiques et sa forme cristalline, est identique au ferrocyanure de potassium.

Le ruthénium divisé peut, comme les autres métaux du groupe du platine, servir d'intermédiaire pour fixer l'oxygène. Ainsi, il suffit d'agiter du ruthénium métallique pulvérulent avec de l'alcool, dans un flacon incomplète-

ment rempli, pour que le liquide acquière en peu de temps les réactions caractéristiques de l'aldéhyde, puis celles de l'acide acétique (A. Joly).

*Absorption des gaz par le ruthénium.* — Comme les autres métaux du groupe, le ruthénium jouit de la propriété de condenser les gaz; mais l'étude de ce phénomène a été à peine ébauchée. Le seul travail un peu étendu sur ce sujet est dû à Cailletet et Colardeau (*Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CXIX, p. 830); il a trait à l'électrolyse de l'eau par les métaux du groupe du platine.

Quand on emploie le ruthénium très divisé pour former les électrodes d'un voltamètre à eau acidulée par l'acide sulfurique, les gaz oxygène et hydrogène ne se dégagent à l'état libre qu'au bout d'un temps assez long. Les gaz retenus par le métal communiquent aux électrodes une différence de potentiel qui fait du voltamètre un accumulateur d'énergie électrique pouvant fournir un courant de décharge.

En opérant sous la pression atmosphérique, la force électromotrice acquise à la suite d'une électrolyse suffisamment prolongée pour donner lieu au dégagement des gaz libres est d'environ $1^v,6$ à $1^v,7$. En déchargeant l'appareil sur un circuit extérieur, il donne un courant dont l'intensité s'affaiblit d'une manière continue par suite de la diminution de la force électromotrice. La courbe ci-dessous, A, construite en prenant les temps comme abscisses et les forces électromotrices E comme ordonnées, donne l'allure de la diminution de cette force électromotrice en fonction du temps (fig. 4).

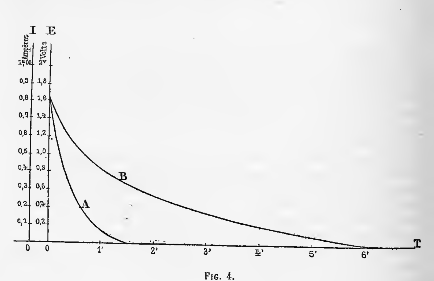



Fig. 4.

Cette courbe a été obtenue avec un appareil formé dans les conditions suivantes :

6 grammes de mousse de ruthénium (3 grammes pour chaque pôle) ont été

enfermés dans deux sacs de soie avec deux fils de platine destinés à amener le courant. Ils ont été plongés dans l'eau acidulée au dixième par l'acide sulfurique. L'appareil a été chargé pendant plusieurs minutes par un courant d'une intensité voisine de 1 ampère. Après une demi-minute seulement, on a vu apparaître les deux gaz libres aux électrodes.

La décharge a été faite sur un circuit d'une résistance de 2 ohms (y compris celle du voltamètre et de l'ampèremètre intercalé). L'intensité du courant de décharge, égale au début à $0^{amp},8$, a baissé graduellement d'après la même loi que la force électromotrice (courbe A rapportée aux coordonnées des axes OT et OI). L'évaluation de l'aire enfermée dans cette courbe A permet de calculer facilement la quantité d'électricité accumulée dans l'appareil. Elle s'élève à 0,0052 ampère-heure pour 6 grammes de ruthénium employés, soit 0,86 ampère-heure par kilogramme de métal.

A ces résultats correspondent :

64,15 milligrammes d'hydrogène retenus au pôle négatif par 1 kilogramme de ruthénium (ou 3,93 fois le volume du métal) ;

513,3 milligrammes d'oxygène retenus au pôle positif par 1 kilogramme de métal (1,96 fois le volume du métal).

La pression joue dans ces expériences un rôle qui n'est pas négligeable. Ainsi, en enfermant le voltamètre dans un récipient résistant et en exerçant sur lui une forte pression, on trouve que la quantité d'énergie électrique emmagasinée augmente considérablement. Pour une pression de 106 atmosphères, la décharge sur le même circuit, au lieu de durer seulement 1′ 30″, dure environ 6 minutes. La quantité d'électricité accumulée est 4,3 fois plus grande, soit 3,7 ampères-heure par kilogramme de matière active (voy. la courbe B).

En résumé, le ruthénium se comporte, dans ces expériences, comme le platine et le palladium en mousse, en ce sens qu'il donne un accumulateur d'énergie électrique dont la capacité augmente notablement avec la pression.

Mais il diffère de ces deux métaux par les points suivants :

1° Avec le platine et avec le palladium, la force électromotrice de décharge, à peu près égale, au début, à $1^{v},7$, tombe très rapidement à 1 volt environ, mais elle se fixe à cette valeur pendant la majeure partie de la décharge, pour diminuer ensuite, sans arrêt, jusqu'à zéro. Avec le ruthénium, au contraire, la force électromotrice de décharge ne tend à se fixer, à aucun moment, à une valeur constante ; elle baisse sans discontinuité jusqu'à zéro.

2° Avec le platine et surtout avec le palladium, la capacité de l'accumulateur, par kilogramme de matière active et sous une pression donnée, est beaucoup plus grande qu'avec le ruthénium.

3° Avec le platine et avec le palladium on doit employer aux deux pôles des poids inégaux de matière active pour que les gaz libres de l'électrolyse apparaissent simultanément à ces deux pôles, une fois l'appareil chargé à refus. Avec le ruthénium, ces poids de matière active doivent être sensiblement égaux.

4° Enfin, tandis que le palladium et surtout le platine ne sont pas sensiblement altérés par l'eau acidulée par l'acide sulfurique sous l'influence de l'électrolyse, le ruthénium l'est notablement au pôle positif et le liquide du voltamètre devient rapidement brun foncé par suite de la formation de produits solubles.

## ALLIAGES.

Le ruthénium s'allie en toutes proportions aux autres métaux de la famille du platine ; le platine commercial en renferme, mais en très petite quantité. Nous n'examinerons pas ici, les réservant pour une étude ultérieure, les alliages du ruthénium avec les autres métaux du groupe, et les composés naturels ou *osmiures d'iridium*.

### RUTHÉNIUM ET CUIVRE.

Le cuivre et le ruthénium ne paraissent pas former d'alliage de composition constante. Ces alliages attaqués par l'acide azotique laissent un résidu noirâtre, explosif, qui contient du cuivre, de l'azote et de l'oxygène en même temps que du ruthénium à l'état de poudre cristalline (H. Debray, *Compt. rend.*, t. CIV, p. 1581).

### RUTHÉNIUM ET ÉTAIN.

On obtient un alliage cristallisé de ruthénium et d'étain en chauffant le ruthénium métallique très divisé, provenant de la réduction d'un de ses oxydes par l'hydrogène, avec dix fois son oids d'étain pur, dans un creuset en charbon. Le culot métallique, refroidi lentement, est attaqué par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau.

L'alliage est cristallisé en cubes dont l'angle a été trouvé exactement de 90°. C'est peut-être le plus bel alliage que l'on puisse produire ; il est comparable aux plus beaux échantillons de bismuth cristallisé par la beauté et la dimension de ses cristaux.

La composition est, d'après H. Sainte-Claire Deville et Debray (*Ann. chim. et phys.* [3], t. LVI, p. 412) :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| Ru.................... | 101,4 | 30,16 | 31 |
| 2 Sn.................... | 234,8 | 69,84 | 69 |
| | 336,2 | 100,00 | 100 |

Le métal employé n'était pas parfaitement pur.

Dans un travail ultérieur, H. Debray (*Compt. rend.*, t. CIV, p. 1472) attribue

à cet alliage la composition $RuSn^3$. Il faut remarquer que la méthode d'analyse, que H. Sainte-Claire Deville et lui-même avaient adoptée tout d'abord et qui consistait à chauffer l'alliage dans un courant d'hydrogène sulfuré, est défectueuse ; la volatilisation du sulfure d'étain est incomplète ; le métal non volatil est donc toujours dosé par excès. Sa formule $RuSn^3$ correspond à celle que Debray a obtenue pour les alliages cristallisés de l'étain avec le rhodium et avec l'iridium.

Cette formule exigerait :

| | | |
|---|---|---|
| Ru | 101,4 | 22,35 |
| 3Sn | 352,2 | 77,65 |
| | 453,6 | 100,00 |

### RUTHÉNIUM ET PLOMB.

Le ruthénium fondu avec du plomb ne s'y combine pas ; il est simplement dissous. Lorqu'on attaque le culot métallique par l'acide azotique étendu, le métal reste sous la forme d'une poudre cristalline ; il se comporte en cela comme l'iridium (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray).

### RUTHÉNIUM ET ZINC.

Le ruthénium s'allie par fusion avec le zinc. L'alliage se présente sous la forme de prismes hexagonaux très probablement réguliers ; ces cristaux restent quand on vaporise le zinc presque complètement. Cet alliage prend feu quand on le chauffe à l'air et brûle avec une faible déflagration. Sa composition n'a pas été déterminée (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Ann. chim. et phys.* [3], t. LVI, p. 412).

Un alliage contenant 6 pour 100 de zinc, attaqué par l'acide chlorhydrique étendu et froid, laisse un résidu noir, pulvérulent, qui retient du zinc, de l'oxygène et de l'eau dans les proportions suivantes.

Eau : 2,3 ; oxygène : 3,9 ; ruthénium : 80,1 ; zinc : 13,7 (H. Debray, *Compt. rend.*, t. CIV, p. 1580).

# COMBINAISONS DES ÉLÉMENTS HALOGÈNES AVEC LE RUTHÉNIUM.

Trois combinaisons chlorées du ruthénium ont été décrites par Claus:

| | |
|---|---|
| Un bichlorure.................. | $RuCl^2$. |
| Un sesquichlorure.............. | $Ru^2Cl^6$. |
| Un tétrachlorure................ | $RuCl^4$. |

L'existence d'un bichlorure est des plus douteuses; dans les circonstances où Claus se plaçait pour l'obtenir, on a, en réalité, soit un mélange de sesquichlorure et de métal lorsqu'on opère par voie sèche, soit un oxychlorure dérivé du type $Ru^2Cl^6$ lorsqu'on agit par voie humide (A. Joly).

Le sesquichlorure a été parfaitement caractérisé et longuement étudié.

Quant au corps pris par Claus pour un tétrachlorure, corps important surtout par ses combinaisons avec les chlorures alcalins, sa constitution a été établie par A. Joly : c'est un *chlorure de ruthénium nitrosé.*

## BICHLORURE, $RuCl^2$.

*Chlorure anhydre.* — Le ruthénium métallique très divisé est lentement attaqué par le chlore sec à la température du rouge sombre. La chloruration complète ne peut être obtenue que difficilement; il faut répéter deux fois l'action du chlore. Au début s'échappe une fumée jaune, formée peut-être par un chlorure supérieur; plus tard, il se sublime un peu de sesquichlorure. Le métal ne paraît pas augmenter de volume (Claus).

Le chlorure ainsi formé est le sesquichlorure, qui reste mélangé d'un excès de métal. Ainsi, en chauffant du ruthénium très divisé dans le chlore sec à 360° (vapeur de mercure),

| | |
|---|---|
| 100 de métal ont donné au bout de trois heures.......... | 146,4 |
| — — sept — ......... | 181,0 |

pour former un bichlorure $RuCl^2$,

| | |
|---|---|
| 100 de métal auraient dû fournir....................... | 169,9 |

En agitant avec de l'alcool absolu le produit de la réaction, on isole un résidu métallique qui, pesé, montre que le chlore fixé est dans les proportions nécessaires pour former avec le métal attaqué un sesquichlorure (A. Joly, voy. *Sesquichlorure*).

Le bichlorure anhydre est, d'après Claus, noir et en partie cristallin. L'eau en extrait seulement un peu de sesquichlorure ; il est insoluble dans les acides. Lorsqu'on le chauffe avec une dissolution alcaline concentrée et qu'on évapore jusqu'à siccité, il est à peine attaqué, et l'acide chlorhydrique, agissant sur le résidu repris par l'eau, dissout des traces seulement de sesquichlorure. Ce que dit Claus du prétendu bichlorure s'applique au sesquichlorure anhydre mélangé d'un excès de métal.

*Hydrate.* — Un courant prolongé d'hydrogène sulfuré traversant une dissolution acide de sesquichlorure y détermine la formation d'un précipité noir. La liqueur surnageante est bleu clair ; débarrassée d'hydrogène sulfuré par un courant d'air, elle contient uniquement un chlorure de ruthénium et un excès d'acide chlorhydrique.

Claus, à qui est due cette observation, a admis sans preuve expérimentale que la liqueur bleue tenait en dissolution un bichlorure $RuCl^2$. On ne peut engager ce bichlorure dans une combinaison avec les chlorures alcalins et il se transforme en sesquichlorure avec une extrême facilité. Les alcalis donnent un précipité de sesquioxyde, peut-être à la suite d'une réaction secondaire, telle que l'intervention de l'oxygène de l'air qui oxyde l'hydrate ruthéneux.

Bien que ces réactions soient négatives, Claus considère comme vraisemblable l'existence d'un chorure ruthéneux.

1° L'hydrogène sulfuré exerce une action réductrice identique sur les chlorures des autres métaux du platine ;

2° Le sulfure formé en même temps que la liqueur bleue contient non 3 atomes de soufre, mais 4 atomes ou plus, pour 2 atomes de métal ;

3° En réduisant la dissolution du sesquichlorure par le zinc ou par le cyanure de mercure, on obtient aussi une liqueur bleue ;

4° La dissolution du sesquichlorure, évaporée à sec, laisse un résidu qui, soumis à l'action de la chaleur, devient vert ou bleu.

La dissolution bleue est assez stable à froid ; l'ammoniaque y détermine la formation d'un précipité violet bleu qui devient vert au bout de quelque temps, tandis que la liqueur prend une coloration jaune. Chauffée, la liqueur bleue devient verte comme une dissolution de sesquichlorure de chrome. L'ammoniaque y détermine alors la formation d'un précipité vert qui se dissout en partie dans un excès d'ammoniaque et la liqueur prend une coloration rouge cerise ; une partie du ruthénium forme un précipité noir. Chauffée avec de l'acide azotique, la liqueur bleue, aussi bien d'ailleurs que la liqueur verte, prend la couleur orange caractéristique des dissolutions du sesquichlorure. Étendue quelque peu et additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique, la liqueur bleue se décolore lorsqu'on la chauffe. L'acide sulfureux détermine également une décoloration complète (Claus, *Pogg. Ann.*, t. LXV, p. 220 ; *Ann. Chem. und Pharm.*, t. LIX, p. 239).

Comparer les réactions de la liqueur bleue avec celles de l'oxychlorure et de l'oxychlorure ammoniacal ou rouge de ruthénium (A. Joly).

## SESQUICHLORURE, $Ru^2Cl^6$.

On connaît le sesquichlorure sous deux états: anhydre et insoluble dans l'eau, ou soluble dans l'eau et formant avec l'acide chlorhydrique un chlorhydrate de chlorure.

### PRÉPARATION.

1° Le ruthénium très divisé, tel qu'il résulte de la décomposition d'un de ses oxydes par l'hydrogène, chauffé dans un courant de chlore à 360° (vapeur de mercure), est transformé partiellement en sesquichlorure.

On n'obtient pas une chloruration plus complète, en élevant la température. Au rouge vif, on observe la volatilisation partielle d'un produit chloruré qui forme un enduit rouge ou rouge brun par transparence sur les parois du tube de verre où l'on fait l'expérience (A. Joly).

2° La chloruration directe du ruthénium se produit avec une netteté remarquable, soit à 360°, soit à 440°, lorsqu'on chauffe le métal très divisé dans un courant lent d'un mélange d'oxyde de carbone et de chlore, mélange dans lequel le chlore doit d'ailleurs dominer. Le chlore est très rapidement absorbé; le métal se transforme en une poudre très ténue, dont la couleur est celle de l'oxyde puce de plomb, en augmentant considérablement de volume; le volume occupé par le chlorure est environ treize fois celui du métal; 1 à 2 pour 100 de métal restent inattaqués (A. Joly).

3° Le peroxyde de ruthénium solide est facilement transformé en sesquichlorure par l'acide chlorhydrique concentré. Le peroxyde fondu sous une petite couche d'eau est décanté dans un ballon à densité à long col, en verre dur, dans lequel on verse de l'acide chlorhydrique concentré. La masse s'échauffe, du chlore se dégage en abondance et les vapeurs du peroxyde non encore détruit se condensent contre les parois du col du ballon dressé verticalement et qui fonctionne ainsi comme réfrigérant ascendant. Lorsque le dégagement de chlore se ralentit, on ajoute de nouveau de l'acide chlorhydrique et l'on chauffe légèrement jusqu'à ce que le chlore cesse de se dégager. La liqueur brune très acide est concentrée par la chaleur en vase ouvert et amenée à consistance sirupeuse (A. Joly).

S'il s'agit de préparer seulement de petites quantités de sesquichlorure, on reçoit les vapeurs de peroxyde, au sortir de l'appareil distillatoire, dans un petit ballon refroidi extérieurement et contenant de l'eau alcoolisée, acidulée par l'acide chlorhydrique. Le peroxyde est immédiatement réduit et transformé en chlorure.

4° Claus préparait le sesquichlorure en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le précipité noir qui se produit quand on ajoute de l'acide azotique à la dissolution fortement alcaline du ruthénate de potassium. Le précipité, quelque soigneusement lavé qu'il soit, retient toujours des alcalis; aussi le chlorure obtenu contient-il des chlorures alcalins.

*Remarque.* — On a observé quelquefois la sublimation d'un corps jaune cristallin qui se formait à 360° ou à 440°, lorsque, dans le mélange de chlore et d'oxyde de carbone, le chlore n'était pas en excès. Ce sublimé jaune, soluble dans l'alcool, contient du carbone; mais il n'a jamais été obtenu qu'en quantité trop faible pour qu'il pût être soumis à un examen plus approfondi; ce sublimé disparaissait lorsque, vers la fin de l'opération, on faisait intervenir du chlore pur. Il est probable que la facilité avec laquelle la chloruration est obtenue par le mélange d'oxyde de carbone et de chlore est due à la formation intermédiaire d'un composé de chlore, d'oxyde de carbone et de ruthénium, analogue à ceux qui ont été décrits par M. Schützenberger pour le platine.

## PROPRIÉTÉS.

*Sesquichlorure anhydre.* — Obtenu par la réaction du mélange d'oxyde de carbone et de chlore sur le métal, le sesquichlorure anhydre est une poudre brune extrêmement divisée, non déliquescente. Il est insoluble dans l'eau froide; soumis à l'action prolongée de l'eau bouillante, il est lentement décomposé; la liqueur prend une teinte bleu clair, puis verte, enfin devient incolore et a les réactions de l'acide chlorhydrique. La matière solide noircit et se transforme en une poudre noire qui est un oxychlorure ou un mélange d'oxyde et de chlorure.

Le sesquichlorure anhydre est insoluble dans le chloroforme, l'éther anhydre, le sulfure de carbone, le trichlorure de phosphore. Il est insoluble également dans l'alcool anhydre; agité au contact de ce liquide, il se délite et reste en suspension dans le liquide; l'émulsion, trouble par réflexion, est violet pourpre par transparence sous une faible épaisseur; très lentement, par le repos, le chlorure anhydre se sépare et le liquide surnageant reste incolore. Si le chlorure anhydre est mélangé de métal non attaqué, celui-ci reste au fond du vase et peut être séparé par décantation. Évaporée dans le vide sec, l'émulsion du chlorure anhydre dans l'alcool laisse le chlorure inaltéré; il est brun avec des reflets mordorés.

*Chlorhydrate de sesquichlorure, chlorure hydraté.* — La dissolution du sesquichlorure dans l'acide chlorhydrique, telle qu'on l'obtient quand on attaque le peroxyde par l'acide chlorhydrique, est brune; la solution très étendue est jaune orangé, son pouvoir colorant est considérable. Évaporée à consistance sirupeuse, au bain de sable, elle montre à la surface des reflets mordorés; la masse se solidifie par le refroidissement et, après avoir été chauffée dans un courant de gaz chlorhydrique à 160°, au bain d'huile, sa composition se rapproche de:

$$Ru^2Cl^6,HCl + H^2O.$$

En élevant avec précaution la température, il arrive un moment où la masse se boursoufle et laisse dégager abondamment du gaz chlorhydrique. Le résidu

solide est noir, déliquescent, soluble en totalité dans l'eau froide, qu'il colore en brun foncé. Sa composition est sensiblement celle d'un hydrate :

$$Ru^2Cl^6 + 3H^2O,$$

retenant cependant encore un excès d'acide chlorhydrique. A l'ébullition, la liqueur se trouble et dépose un produit noir, grenu, qui retient encore du chlore (oxychlorure).

La potasse y détermine à froid la formation d'un précipité volumineux, gris noir, d'hydrate de sesquioxyde ; la précipitation totale est accusée par la coloration rouge que prend la liqueur quand elle a été additionnée préalablement de phtaléine de phénol et qu'on laisse reposer.

A 360°, dans un courant de gaz chlorhydrique, l'hydrate laisse un résidu de chlorure anhydre, dont les propriétés sont identiques à celles des produits obtenus par la voie sèche (A. Joly).

## COMPOSITION.

*Chlorure anhydre résultant de la chloruration directe du métal divisé en présence de l'oxyde de carbone*, défalcation faite d'une petite quantité de métal inattaqué (A. Joly) :

| | | Calculé. | Trouvé (A. Joly). | |
|---|---|---|---|---|
| 2Ru........ | 202,8 | 48,77 | 48,58 | 48,67 |
| $Cl^6$........ | 213,0 | 51,23 | 51,42 | 51,33 |
| $Ru^2Cl^6$..... | 415,8 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

*Chlorure anhydre résultant de la décomposition du chlorhydrate de chlorure chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique à* 360° ; le gaz chlorhydrique est déplacé à la fin de l'opération par un courant de gaz carbonique :

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| Ru............................ | 48,77 | 48,46 |

*Chlorhydrate de chlorure* évaporé au bain de sable, puis chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique à 160°, au bain d'huile ; dans un courant de gaz chlorhydrique à 360°, il perd HCl et $H^2O$.

| | | |
|---|---|---|
| Perte calculée pour $Ru^2Cl^6,HCl + H^2O$......... | 11,57 | pour 100 |
| Perte observée........................... | 11,92 | — |
| | 11,60 | — |
| | 11,66 | — |

Le résidu solide est le chlorure anhydre.

*Hydrate de sesquichlorure* provenant de la dissolution sirupeuse du chlorhydrate de chlorure chauffée au bain de sable, jusqu'à ce que tout dégagement de gaz chlorhydrique ait cessé; le produit doit retenir cependant encore un peu d'acide chlorhydrique.

| | | Calculé. | Trouvé. | |
|---|---|---|---|---|
| 2 Ru....... | 202,8 | 43,19 | 43,04 | 43,04 |
| 6 Cl....... | 213,0 | 45,32 | » | 47,26 |
| $3 H^2O$ ..... | 54,0 | 11,59 | » | » |
| $Ru^2Cl^6 + 3 H^2O$. | 469,8 | 100,00 | | |

## OXYCHLORURE DE RUTHÉNIUM.

$Ru^2(OH)^2Cl^4$.

### PRÉPARATION.

Lorsqu'on maintient le chlorure anhydre de ruthénium préparé par voie sèche avec de l'alcool à 95 degrés centésimaux dans un flacon fermé, le liquide prend peu à peu une teinte bleu indigo, tandis que la majeure partie du chlorure anhydre se dépose inaltéré. Avec un alcool suffisamment additionné d'eau, la dissolution du chlorure est complète.

La dissolution alcoolique bleue est distillée dans le vide, à la plus basse température possible; elle laisse comme résidu un produit noir amorphe, déliquescent, que l'eau dissout de nouveau en donnant un liquide bleu foncé (A. Joly, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CXIV, p. 291).

### PROPRIÉTÉS.

L'oxychlorure, lorsqu'il n'a pas été obtenu en présence d'un excès d'eau et qu'il a été amené à sec à la plus basse température possible, se dissout complètement dans l'eau froide, qu'il colore en bleu indigo; la solution est neutre. Mais, si l'on étend cette dissolution d'un grand excès d'eau, elle se trouble peu à peu, dès la température ordinaire, plus rapidement si l'on élève la température, elle devient d'un vert sale et laisse déposer un précipité brun noir d'hydrate de sesquioxyde $Ru^2(OH)^6$.

La potasse, la soude déterminent, dans la dissolution bleue, la formation immédiate d'un précipité d'hydrate de sesquioxyde; au contact d'un excès d'ammoniaque, la liqueur jaunit; mais il suffit de chauffer quelques instants pour qu'elle prenne la couleur rouge caractéristique des dissolutions du composé ammoniacal (*rouge de ruthénium*).

Fortement additionnée d'acide chlorhydrique et concentrée par la chaleur,

la liqueur bleue devient brune et présente alors toutes les réactions de la dissolution chlorhydrique du sesquichlorure.

### COMPOSITION.

Les réactions de la liqueur bleue, qui, d'après A. Joly, tient en dissolution un oxychlorure, sont identiques à celles que Claus donnait pour caractériser le bichlorure hydraté $RuCl^2$,Aq.

La formation d'un oxychlorure hydraté par l'action de l'alcool aqueux sur le chlorure anhydre peut s'expliquer simplement par la réaction

$$Ru^2Cl^6 + 2\,H^2O = Ru^2(OH)^2Cl^4 + 2\,HCl.$$

La transformation du chlorure anhydre ne se produit qu'aux dépens de l'eau de l'alcool ; au contact de l'alcool absolu, la réaction est nulle ou sensiblement nulle ; lentement, celui-ci, conservé en matras scellé en présence d'un excès de sesquichlorure, prend une très légère teinte bleue, due à la réaction d'une trace d'eau retenue encore par l'alcool. En deux ans, bien qu'il fût resté exposé librement à la lumière, le sesquichlorure n'a subi, à partir de ce moment, aucune modification. La formation du liquide bleu ne peut donc être attribuée à une réduction du sesquichlorure par l'alcool ; l'intervention de l'eau est nécessaire et il est plus naturel d'admettre la formation d'un oxychlorure hydraté que celle d'un chlorure inférieur, tel que $RuCl^2$.

L'alcool qui a séjourné ainsi au contact du sesquichlorure anhydre, dans un vase fermé, mais incomplètement rempli, c'est-à-dire contenant encore de l'air, a acquis l'odeur de l'aldéhyde dont il a d'ailleurs les réactions principales : réduction du nitrate d'argent ammoniacal, de la liqueur cupro-potassique, coloration rouge intense avec la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. Cette formation d'aldéhyde pourrait être attribuée à la déshydrogénation de l'alcool par le sesquichlorure, l'acide chlorhydrique formé simultanément réagissant sur une seconde molécule d'alcool pour donner du chlorure d'éthyle. Mais on concevrait difficilement que cette réaction ne se poursuivît pas jusqu'à la transformation complète du sesquichlorure en bichlorure. On a vérifié d'ailleurs, par des expériences directes, que l'oxydation de l'alcool est due à la fixation de l'oxygène de l'air en présence d'une très petite quantité de ruthénium métallique très divisé, qui est resté inattaqué lorsqu'on a préparé le chlorure par l'action du mélange de chlore et d'oxyde de carbone sur le métal (voy. *Propriétés chimiques du ruthénium*).

*Oxychlorure obtenu par distillation de l'alcool dans le vide à 35-37° ; maintenu longtemps dans le vide sec au-dessus de l'acide sulfurique, puis desséché à l'étuve à 150°.*

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| 2 Ru | 202,8 | 53,55 | 53,88 |
| $(OH)^2$ | 34,0 | 8,96 | » |
| $Cl^4$ | 142,0 | 37,49 | » |
| $Ru^2(OH)^2Cl^4$ | 378,8 | 100,00 | |

# COMBINAISONS AMMONIACALES DÉRIVÉES DU SESQUICHLORURE.

## SESQUICHLORURE DE RUTHÉNIUM AMMONIACAL.

$Ru^2Cl^6(AzH^3)^7$.

### PRÉPARATION.

Le sesquichlorure de ruthénium anhydre absorbe très rapidement, au début, puis plus lentement, le gaz ammoniac, lorsqu'on le maintient dans un courant de ce gaz parfaitement sec. La matière s'échauffe dès qu'elle a le contact du gaz et augmente de volume ; l'absorption n'est complète que si l'on empêche l'élévation de la température en enveloppant de glace le tube où s'effectue la réaction (A. Joly, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CXIV, p. 291, 1892).

### PROPRIÉTÉS.

Poudre très divisée, d'un noir violacé. Au contact de l'eau froide, elle donne une liqueur d'un rouge violet, mais une partie de la matière reste à l'état d'une poudre noire insoluble. La dissolution concentrée d'ammoniaque dissout à froid la totalité du produit en donnant une liqueur d'un rouge violet, dont le pouvoir colorant est remarquable par son extrême intensité (*oxychlorure ammoniacal, rouge de ruthénium*).

### COMPOSITION.

Le chlorure anhydre préparé par voie sèche, maintenu dans la glace, absorbe un poids de gaz ammoniac qui correspond à la formule

$$(Ru^2Cl^6),7AzH^3.$$

| | | |
|---|---|---|
| Calculé | ..............$AzH^3$ = | 22,24. |
| Observé | ..................... | 21,46 — 22,20. |

## OXYCHLORURE DE RUTHÉNIUM AMMONIACAL.

(*Rouge de ruthénium*).

$Ru^2(OH)^2Cl^4(AzH^3)^7$.

### PRÉPARATION.

1° Le chlorure anhydre, tel qu'on l'obtient en attaquant directement le métal par un mélange de chlore et d'oxyde de carbone à 440°, est projeté, par petites fractions, dans une dissolution aqueuse d'ammoniaque saturée à basse température. Le chlorure se délite, se dissout partiellement et la dissolution devient complète si l'on maintient ensuite la température du liquide vers 40° dans un vase couvert. On filtre la liqueur bouillante afin de séparer une petite quantité de ruthénium métallique qui provient de l'attaque incomplète du métal par le mélange de chlore et d'oxyde de carbone, et, si les proportions de matière sont convenablement choisies, le composé ammoniacal cristallise par le refroidissement. On le purifie, soit par de nouvelles cristallisations dans l'eau ammoniacale, soit en précipitant la matière à l'état de combinaison chlorhydrique, ajoutant un grand excès d'acide chlorhydrique concentré à la dissolution aqueuse, lavant à l'alcool et faisant cristalliser de nouveau. La réaction peut être formulée :

$$Ru^2Cl^6 + 2H^2O + 9AzH^3 = Ru^2(OH)^2Cl^4(AzH^3)^7 + 2AzH^4Cl.$$

2° Le chlorure anhydre, tel qu'on l'obtient en déshydratant le chlorhydrate de chlorure, donne la même réaction, mais la dissolution dans l'ammoniaque est rarement complète ; elle laisse toujours une certaine quantité d'un oxychlorure noir insoluble. Ce même oxychlorure se formerait en majorité si l'on essayait de préparer l'oxychlorure ammoniacal à partir du chlorhydrate de chlorure. Il est difficile dans ce cas d'éviter une élévation brusque de température qui détermine la précipitation du ruthénium à l'état d'oxychlorure noir insoluble. Il faudrait, dans ce cas, ajouter la solution ammoniacale avec une extrême lenteur, de façon à éviter l'élévation de la température, et fournir une grande quantité de chlorure d'ammonium avant que la réaction principale ait lieu. Mais alors les liqueurs sont trop étendues, trop chargées de chlorure d'ammonium pour que l'on puisse isoler la matière colorante.

3° La formation est immédiate lorsqu'on chauffe légèrement la dissolution de l'oxychlorure hydraté dans un excès d'ammoniaque.

4° L'oxychlorure ammoniacal se forme en petite quantité lorsqu'on soumet à une ébullition prolongée, en présence d'un excès d'ammoniaque, l'oxydichlorure de ruthennitrosodiammonium (A. Joly, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CXV, p. 1299).

## PROPRIÉTÉS.

L'oxychlorure ammoniacal forme, par le refroidissement de ses dissolutions concentrées, de petites lamelles cristallines brunes avec reflets chatoyants, jaunes par transparence.

Il est très lentement soluble dans l'eau froide, qui prend une coloration rouge analogue à celle de la fuchsine; la liqueur a cependant des reflets violets par réflexion, elle devient rouge violet en présence d'un excès d'ammoniaque. Le pouvoir colorant de cette substance est extrêmement intense; une solution au $\frac{1}{10000}$ est d'un rouge foncé et ne laisse plus passer, sous une faible épaisseur, que les rayons rouges et orangés; une solution au $\frac{1}{3000000}$ est encore nettement rose.

Le pouvoir colorant de cette substance est comparable à celui des plus riches matières colorantes d'origine organique. La soie est teinte par simple immersion à froid et la décoloration du liquide peut être complète ; la soie est colorée en rose, en rose violacé ou en brun avec reflets chatoyants suivant la concentration du bain de teinture; elle peut être lavée à l'eau, après teinture, sans céder au liquide la moindre parcelle de matière colorante. La laine fixe à peine la matière colorante et ne conserve qu'une coloration rose sale; le coton ne fixe à peu près rien. La teinture sur soie est assez solide pour que des échantillons préparés il y a un an aient encore conservé toute la vivacité de leurs teintes, bien qu'ils aient été exposés à la lumière, sans aucune précaution. Il n'en est plus ainsi, si l'on expose le tissu humide à la lumière solaire directe ; il noircit lentement.

L'oxychlorure de ruthénium ammoniacal cristallisé est en effet inaltérable à l'air. Mais la dissolution, surtout lorsqu'elle est exposée à la lumière, noircit et laisse déposer peu à peu des flocons noirs qui paraissent identiques avec le sesquioxyde hydraté ou, plus exactement, avec le produit noir que Claus regardait comme un sesquioxyde; ce précipité noir contient toujours du chlore. Lorsque la décomposition est complète, le liquide filtré est tout à fait incolore; il contient uniquement du chlorure d'ammonium. La dissolution se détruit rapidement lorsqu'on la porte à l'ébullition; elle prend intermédiairement des colorations qui passent du violet rouge au violet foncé, puis au noir, et elle laisse déposer, par concentration, des produits violets ou noirs dont il est fort difficile de faire une étude sérieuse et qui sont probablement constitués par des oxychlorures moins riches en chlore et en ammoniaque.

La matière colorante est insoluble dans l'alcool, qui la précipite de ses dissolutions ; on a profité de cette propriété pour la purifier. Elle est insoluble dans la glycérine.

L'acide chlorhydrique concentré donne, avec les dissolutions de l'oxychlorure ammoniacal, un précipité brun floconneux dont la composition est très voisine de celle d'un chlorhydrate d'oxychlorure :

$$Ru^2(OH)^2Cl^4(AzH^3)^7,HCl + 3H^2O.$$

La dissolution étendue, mais cependant fortement acide, est jaune. Étendue progressivement d'une grande quantité d'eau distillée, la liqueur jaune vire au rose; l'ammoniaque, les solutions alcalines étendues, une eau calcaire déterminent plus rapidement encore le changement de couleur. Mais, si le virage du jaune au rouge est très sensible, il n'en est pas de même du virage inverse, qui ne se produit qu'au contact de l'acide chlorhydrique concentré. Ces réactions inverses sont bien en rapport avec les formules de constitution adoptées pour l'oxychlorure et le produit de la réaction de l'acide chlorhydrique; il paraît plus naturel d'assimiler ce dernier à un chlorhydrate d'oxychlorure qu'à un nouvel oxychlorure :

$$Ru^2(OH)Cl^5(AzH^3)^7 + 4\,H^2O.$$

Par double décomposition avec les sels d'argent, dans un milieu acide, le chlorhydrate d'oxychlorure donne des sels cristallisés noirs ou brun foncé, dont les dissolutions jaunes virent au rouge au contact des bases. Mais le peu de solubilité de l'oxychlorure ammoniacal en liqueur acide, et la nécessité où l'on se trouve par conséquent d'opérer en solution très étendue, rend très difficile la préparation de ces sels, qui présentent beaucoup moins d'intérêt, d'ailleurs, que le composé chloré.

La dissolution d'acide sulfureux décolore lentement à froid les liqueurs roses de l'oxychlorure ammoniacal; cette réaction s'explique par la transformation de cette substance en un sulfite incolore qui reste comme résidu quand on évapore à sec la liqueur. Une fois décolorée par l'acide sulfureux, la liqueur ne vire plus au rouge par l'ammoniaque.

## COMPOSITION.

1° *Oxychlorure ammoniacal.*

| | | Calculé. | Trouvé. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | — | I | II | III |
| 2 Ru | 202,8 | 36,77 | 36,89 | 36,83 | 36,63 |
| 2 OH | 34,0 | 6,16 | » | » | » |
| 4 Cl | 142,0 | 25,47 | » | 23,01 (1) | 23,29 (1) |
| 7 $AzH^3$ | 119,0 | 21,55 | 22,11 | 22,24 | » |
| 3 $H^2O$ | 54,0 | 10,05 | » | » | » |
| | 551,8 | 100,00 | | | |

I. Matière purifiée par une seconde cristallisation dans l'eau ammoniacale. Séchée à l'air libre.

II et III. Matière précipitée par l'alcool.

Il est extrêmement difficile de débarrasser l'oxychlorure ammoniacal du chlorure d'ammonium formé simultanément; il y a toujours altération quand on le soumet à des cristallisations répétées dans l'eau ammoniacale.

(1) La précipitation du chlore à l'état de chlorure d'argent a été toujours incomplète, bien qu'on ait eu soin d'aciduler par l'acide azotique.

2° *Chlorhydrate d'oxychlorure ammoniacal.*

La matière a été précipitée par l'acide chlorhydrique concentré, dissoute dans l'eau et précipitée de nouveau, puis séchée à la température ordinaire.

| | | Calculé. | Trouvé. | |
|---|---|---|---|---|
| 2 Ru ...... | 202,8 | 34,48 | 34,59 | 34,62 |
| 5 Cl....... | 177,5 | 30,17 | 29,30 | » |
| OH,4 $H^2O$. | 89,0 | 15,13 | » | » |
| 7 $AzH^3$..... | 119,0 | 20,22 | » | » |
| | 588,3 | 100,00 | | |

APPLICATIONS.

*Applications à l'anatomie végétale.* — Par sa constitution chimique, par sa manière d'être vis-à-vis des acides et des alcalis, l'oxychlorure de ruthénium ammoniacal ou *rouge de ruthénium* rentre dans le groupe des colorants basiques essentiellement caractérisés par L. Mangin par leur inertie vis-à-vis de la cellulose et de la callose et par leur affinité variable pour les composés pectiques. Cette caractéristique convient exactement au rouge de ruthénium avec des variantes qui lui assurent, parmi les colorants basiques, la première place au point de vue de l'analyse des membranes. En effet, tandis que les tissus traités par le bleu de méthylène, le bleu de naphtylène, la safranine, etc., se décolorent rapidement sous l'influence de la glycérine et de l'alcool, ceux qui sont teints avec le rouge de ruthénium conservent leur coloration; ils peuvent être déshydratés et montés dans le baume de manière à faire des préparations inaltérables.

Le rouge de ruthénium jouit encore d'une propriété non moins importante; il se fixe sur les composés pectiques, sans colorer les mucilages formés par la cellulose ou par les produits de liquéfaction de la callose.

Le rouge de ruthénium est le meilleur réactif des composés pectiques, qui sont toujours associés à la cellulose dans les jeunes tissus et dans les tissus adultes que l'imprégnation des matières étrangères n'a pas modifiés; c'est aussi le seul réactif pour les produits de transformation des composés pectiques, c'est-à-dire la plupart des gommes et des mucilages (L. Mangin, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CXVI, p. 653).

*Applications à l'histologie et à la bactériologie.* — Nicolle et Cantacuzène ont étudié le rouge de ruthénium au point de vue de ses applications à la micrographie des tissus et à la bactériologie.

Si l'on veut colorer les tissus, on les met en contact pendant une à deux minutes avec une solution aqueuse à 1 pour 100, puis on lave à l'eau et l'on monte au baume, après dessiccation s'il s'agit d'une préparation sur lamelle, après

déshydratation et éclaircissement quand on a affaire à une coupe. Le procédé est donc aussi simple que possible.

Additionné d'acide acétique, il constitue un réactif exclusivement nucléaire, mettant en relief le réseau chromatique des noyaux avec une absolue précision. Grâce à son grand pouvoir tinctorial et à son insolubilité dans l'alcool, il permet de faire rapidement et à coup sûr de très bonnes préparations de certains micro-organismes qui ne prennent pas le grain ; il fournit également de belles colorations de contraste après les violets. Mais son avantage le plus grand, c'est de colorer mieux, croyons-nous, qu'aucune matière végétale ou animale, les pièces qui ont été fixées, même énergiquement, par l'acide osmique (Nicolle et Cantacuzène, *Ann. de l'Institut Pasteur*, t. XX, p. 331).

## CHLORURES DOUBLES.

## SESQUICHLORURE DE RUTHÉNIUM ET CHLORURE DE POTASSIUM.

$Ru^2Cl^6,4KCl$.

### PRÉPARATION.

1° La dissolution concentrée du sesquichlorure, aussi peu acide que possible, est additionnée d'un excès de chlorure de potassium dissous ou solide. Bien que le sel soit peu soluble dans un excès de chlorure de potassium, la précipitation est loin d'être complète, elle est facilitée par le frottement d'une baguette de verre contre les parois du vase; la liqueur brune qui surnage le précipité contient encore une notable proportion de sel, qu'on sépare en évaporant à sec et reprenant par l'eau.

2° Le ruthénate de potassium, le perruthénate de potassium dégagent du chlore au contact de l'acide chlorhydrique dissous; après évaporation à sec, on reprend par l'eau, qui dissout le sel double. Ainsi préparé, celui-ci ne contient pas de chlorure alcalin en excès.

3° Le ruthénium métallique très divisé, intimement mélangé avec six fois son poids de chlorure alcalin bien sec, est chauffé au rouge sombre dans un courant de chlore. La réaction est identique à celle qui permet de préparer les sesquichlorures doubles d'iridium ou de rhodium. Si le métal est très divisé, la transformation en chlorure double est intégrale.

### PROPRIÉTÉS.

Comme le sesquichlorure, le sel double est décomposable par l'eau, bien que plus difficilement. Très peu soluble dans l'eau froide, il ne peut être purifié

par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante, qui le détruit partiellement en formant un précipité noir d'oxychlorure; il est nécessaire de le dissoudre dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique.

Les cristaux sont toujours microscopiques, d'un brun violacé; la poussière est brune. Ce sont des lamelles rhomboïdales très minces, de forme cristalline indistincte, jaunes par transparence; mais leur action sous la lumière polarisée ne permet pas de les rattacher au système cubique, bien que, d'après Claus, les cristaux soient des cubes ou des octaèdres.

Il est insoluble dans l'alcool à 80 degrés centésimaux, très peu soluble dans une dissolution concentrée de chlorure d'ammonium.

COMPOSITION.

| | | Calculé. | Trouvé. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | — | I | | | II |
| 2 Ru....... | 202,8 | 28,41 | 28,96 | 28,48 | 28,91 | 29,7 |
| 6 Cl........ | 213,0 | 29,84 | » | » | » | 30,2 |
| 4 KCl...... | 298,8 | 41,75 | 40,80 | 40,31 | 40,50 | 40,0 |
| | 713,8 | 100,00 | | | | 99,9 |
| 10 Cl....... | 355,0 | 49,73 | 48,30 | 48,95 | | |

I. Analyses par Claus.
II. Analyse par H. Deville et H. Debray. Les auteurs ne disent pas comment ce sel avait été obtenu.

L'écart que l'on observe entre les nombres observés et les nombres calculés peut s'expliquer par la méthode d'analyse employée, après Berzelius, pour ces chlorures doubles des métaux du platine. Le sel est réduit par l'hydrogène; la perte de poids donne le chlore uni au métal précieux; le résidu repris par l'eau est débarrassé du chlorure alcalin; la différence entre le poids du résidu total et le poids du métal donne le poids de ce chlorure. Le métal est toujours ainsi dosé par excès; il est nécessaire, pour obtenir un nombre exact, de le réduire à nouveau dans l'hydrogène et de le laver pour enlever un peu de chlorure alcalin (A. Joly).

## SESQUICHLORURE DE RUTHENIUM ET CHLORURE D'AMMONIUM.

$Ru^2Cl^6,4\,AzH^4Cl$.

PRÉPARATION.

A la dissolution concentrée du sesquichlorure on ajoute un excès de sel ammoniac solide; en frottant avec une baguette de verre contre les parois du

vase ou en concentrant par la chaleur, on précipite le sel double en poudre cristalline. La dissolution du chlorure doit être acide, pour être stable ; aussi la précipitation est-elle toujours incomplète, parce que le sel est plus soluble dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique. En évaporant à sec, en présence d'un excès de chlorure d'ammonium, et reprenant par une petite quantité d'eau froide, on retient la presque totalité du ruthénium à l'état de sel double.

### PROPRIÉTÉS.

Les cristaux sont microscopiques, identiques en apparence au composé potassique. Le composé ammonique est aussi mal défini et aussi difficile à obtenir à l'état de pureté que le composé potassique.

### COMPOSITION.

| | | Calculé. | Trouvé (Claus). |
|---|---|---|---|
| 2 Ru | 202,8 | 32,19 | 32,7 |
| 6 Cl | 213,0 | 33,83 | » |
| 4 $AzH^4Cl$ | 214,0 | 33,98 | » |
| | 629,8 | 100,00 | |

## SESQUICHLORURE DE RUTHÉNIUM ET CHLORURE DE SODIUM.

$Ru^2Cl^6,4\,NaCl$.

Le ruthénium très divisé, mélangé avec six fois au moins son poids de chlorure de sodium, est attaqué par le chlore au rouge sombre et transformé complètement en un produit brun, extrêmement soluble dans l'eau. La dissolution peut être concentrée à l'état sirupeux sans donner de cristaux définis.

## SESQUIBROMURE DE RUTHÉNIUM, $Ru^2Br^6$.

Le sesquibromure n'a été préparé qu'en dissolution.

Le peroxyde de ruthénium est vivement attaqué par l'acide bromhydrique dissous employé en dissolution étendue. Sa dissolution est d'un rouge violet très foncé et son pouvoir colorant extrêmement intense. Concentrée par la chaleur, elle dégage du gaz bromhydrique et laisse un résidu de bromure de ruthénium qui est soluble si la concentration n'a pas été poussée trop loin.

Les combinaisons que forme le sesquibromure avec les bromures de potas-

sium et d'ammonium sont analogues aux combinaisons correspondantes du sesquichlorure. Elles sont notablement solubles dans l'eau ; leur dissolution est rouge violet (A. Joly).

## SESQUIIODURE DE RUTHÉNIUM, $Ru^2I^6$.

L'iodure de potassium, ajouté à une dissolution de sesquichlorure double de ruthénium et de potassium, paraît au premier abord sans action. Si l'on concentre par la chaleur, on voit se former un dépôt noir, qui, d'après Claus, est un sesquiiodure.

Le peroxyde de ruthénium est réduit avec une extrême violence par l'acide iodhydrique dissous ; des vapeurs d'iode se dégagent et la majeure partie du ruthénium se retrouve à l'état d'un précipité noir de composition mal définie (A. Joly).

## AZOTITES DOUBLES DU RUTHÉNIUM ET DES MÉTAUX ALCALINS.

Claus n'a donné que des indications très sommaires sur les azotites doubles du ruthénium et des métaux alcalins. Il avait constaté qu'un excès d'azotite de potassium transformait la dissolution du sesquichlorure de ruthénium en une liqueur jaune ou orangée suivant la concentration ; l'azotite de sodium agissait de même. Par analogie avec les azotites des métaux du groupe du fer, Claus attribua au sel potassique la formule

$$Ru^2(AzO^2)^6,6AzO^2K.$$

Il ne paraît pas d'ailleurs qu'il l'ait obtenu à l'état cristallisé et qu'il l'ait analysé. Il serait, d'après lui, difficilement soluble dans l'eau, mais facilement soluble dans un excès d'azotite alcalin.

Gibbs dit au contraire que le sel est très facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther (*Sillimann's Amer. Journ.* [2], t. XXIX, p. 427 ; t. XXXIV, p. 344).

L'étude de ces composés est d'ailleurs fort complexe et il paraît en exister un grand nombre. Il est possible cependant d'obtenir des sels bien définis et magnifiquement cristallisés qui s'écartent, par leur composition, des azotites doubles des autres métaux du groupe du platine et des métaux du groupe du fer (A. Joly et M. Vèzes, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CIX, p. 667 ; A. Joly et E. Leidié, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CXVIII, p. 468).

## AZOTITE NEUTRE DE RUTHÉNIUM ET AZOTITE DE POTASSIUM.

$Ru^2(AzO^2)^6,4AzO^2K$.

### PRÉPARATION.

La dissolution étendue du sesquichlorure de ruthénium, acidulée par un léger excès d'acide chlorhydrique et maintenue à 60°, est additionnée d'azotite de potassium, jusqu'à ce que tout dégagement de vapeurs rutilantes ait cessé de se produire et que la liqueur ait une réaction légèrement alcaline. La liqueur a pris la couleur d'une dissolution de bichromate alcalin.

Convenablement concentrée, elle laisse déposer par le refroidissement des cristaux volumineux rouge orangé.

### PROPRIÉTÉS.

Les cristaux sont très solubles dans l'eau et peuvent être purifiés par des

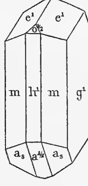



Fig. 5.

cristallisations répétées; ils sont anhydres. Ce sont des prismes clinorhombiques de 90° 10′; l'inclinaison de la hauteur sur la base est 87° 14′:

$$d : D : h :: 0,9948 : 1 : 0,56720.$$

Angles fondamentaux :

| | |
|---|---|
| $e^1e^1$ | 120° 56′ |
| $me^1$ (post.) | 108° 35′ |
| $mm$ (sur $g^1$) | 89° 50′ |

Faces : $m$, $h^1$, $g^1$, $e^1$; $o^{1/2}$ rare; $a^{1/2}$, $a^3$ souvent très développés et courbes (H. Dufet, *Bull. Soc. min.*, t. XII, p. 466).

L'acide chlorhydrique concentré transforme ce sel en chlorure double de ruthénium nitrosé et de potassium sans qu'il y ait excès de chlorure alcalin :

$$Ru^2(AzO^2)^6,4\,AzO^2K + 10\,HCl = 2\,[Ru.AzO.Cl^3,2\,KCl] + 3\,AzO + 5\,AzO^2 + 5\,H^2O.$$

Une dissolution concentrée de chlorure d'ammonium, légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, le décompose également à une douce chaleur ; on recueille un volume d'azote égal aux $\frac{8}{9}$ de l'azote total :

$$Ru^2(AzO^2)^6,4\,AzO^2K + 8\,AzH^4Cl + 2\,HCl = 2\,[Ru.AzO.Cl^3,2\,KCl] + 16\,Az + 17\,H^2O.$$

Calciné au-dessus de 200°, le sel noircit, perd la totalité de l'azote à l'état de produits nitreux et laisse un résidu noir qui, après lavage, est noir ou bleu foncé suivant la température à laquelle s'est effectuée la décomposition. Ce résidu est un sel d'un oxyde du ruthénium inférieur à l'acide ruthénique ; l'eau a dissous de l'azotite alcalin et de l'alcali libre (A. Joly et M. Vèzes, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CIX, p. 667).

COMPOSITION.

| | | Calculé. | Trouvé. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 Ru......... | 202,8 | 24,77 | 25,05 | 24,93 | 24,97 |
| 4 K.......... | 156,0 | 19,05 | 19,30 | 19,13 | 19,50 |
| 10 Az........ | 140,0 | 17,10 | » | » | 17,13 |
| 20 O.......... | 320,0 | 39,08 | » | » | » |
| $Ru^2(AzO^2)^6,4AzO^2K$. | 818,8 | 100,00 | | | |

(A. Joly et E. Leidié, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CXVIII, p. 468.)

## AZOTITE BASIQUE DE RUTHÉNIUM ET AZOTITE DE POTASSIUM.

$$Ru^2O(AzO^2)^4,8\,AzO^2K.$$

### PRÉPARATION.

Si, dans la réaction de l'azotite de potassium sur le sesquichlorure de ruthénium, le sel alcalin est employé en grand excès, la majeure partie du ruthénium se dépose, par la concentration, en une poudre jaune cristalline ; la liqueur rouge orangé qui surnage le précipité contient le sel précédemment étudié.

Si, à la dissolution de l'azotite neutre, on ajoute de la potasse et un excès d'azotite, la précipitation du ruthénium à l'état de sel basique est à peu près complète :

$$Ru^2(AzO^2)^6,4\,AzO^2K + 2\,KOH + 2\,AzO^2K = Ru^2O(AzO^2)^4,8\,AzO^2K + H^2O.$$

PROPRIÉTÉS.

Poudre jaune cristalline très peu soluble dans l'eau froide, qu'elle colore en jaune clair ; la dissolution soumise à une ébullition prolongée rougit et contient alors du sel neutre.

L'azotite basique est soluble dans les dissolutions acides étendues, qu'il colore en jaune. Si l'acide employé est l'acide chlorhydrique et si l'on concentre par la chaleur, des vapeurs nitreuses se dégagent et la liqueur prend la couleur rouge groseille caractéristique du chlorure nitrosé.

Chauffé avec une dissolution de chlorure d'ammonium acidulée par l'acide chlorhydrique, l'azotite basique se transforme en chlorure nitrosé ; de l'azote pur se dégage, dont le volume est les 20/22 de celui que l'on recueillerait si le le sel de ruthénium formé n'était pas nitrosé :

$$Ru^2O(AzO^2)^4,8\,AzO^2K + 10\,AzH^4Cl + 4\,HCl = 2\,[Ru.AzO.Cl^3,2\,KCl] + 4\,KCl + 20\,Az + 22\,H^2O.$$

Chauffé à 360° ou à 440° dans le vide, l'azotite basique subit une décomposition explosive ; en quelques minutes, on recueille la totalité de l'azote qu'il contient mélangé de bioxyde d'azote. En reprenant par l'eau bouillante, on dissout le sel alcalin et la totalité du ruthénium reste contenue dans un résidu noir de composition $3\,Ru^2O^5,K^2O$.

C'est le sel acide du corps $Ru^2O^5,H^2O$ ou $Ru^2O^6H^2$ (acide hyporuthénique) ou plutôt d'un acide hyporuthénique condensé : $3\,(Ru^2O^5,H^2O) - 2\,H^2O = 3\,Ru^2O^5,H^2O$ (A. Joly et E. Leidié, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CXVIII, p. 468).

COMPOSITION.

1° *Sel anhydre.* — Précipité à l'ébullition, lavé rapidement et séché à l'air libre.

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| 2 Ru | 202,8 | 18,73 | 19,16 |
| 8 K | 312,0 | 28,81 | 28,84 |
| 12 Az | 168,0 | 15,52 | » |
| 25 O | 400,0 | 36,94 | » |
| | 1082,8 | 100,00 | |

2° *Sel hydraté.* — Précipité à l'ébullition, maintenu quelques jours au contact de l'eau froide à la température ambiante; il dégage de l'eau par calcination.

| | | Calculé. | Trouvé. | |
|---|---|---|---|---|
| 2 Ru....... | 202,8 | 18,42 | 18,17 | 18,31 |
| 8 K....... | 312,0 | 28,34 | 28,61 | 28,66 |
| 12 Az....... | 168,0 | 15,22 | 14,93 | 15,16 |
| 25 O....... | 400,0 | 36,34 | » | » |
| $H^2O$...... | 18,0 | 1,68 | » | » |
| | 1100,8 | 100,00 | | |

## AZOTITE DE RUTHÉNIUM ET AZOTITE DE SODIUM.

$Ru^2(AzO^2)^6,4\,AzO^2Na + 4\,H^2O$.

### PRÉPARATION.

La dissolution étendue du sesquichlorure de ruthénium, maintenue entre 60° et 80°, est additionnée d'azotite de sodium jusqu'à neutralité de la liqueur. Par concentration, le sel cristallise. Un seul composé peut être obtenu de cette façon.

### PROPRIÉTÉS.

La dissolution est jaune ou jaune orangé suivant la concentration. Les cristaux sont jaune orangé, dichroïques; très solubles dans l'eau, ils peuvent être facilement purifiés par des cristallisations répétées.

Prismes clinorhombiques (H. Dufet, *Bull. Soc. min.*, t. XV, p. 206, 1892).

Faces: $g^1$ (010), $h^1$ (100), $h^3$ (210), $b^{1/2}(11\overline{1})$, $d^{1/2}(11\overline{1})$, $(111)$, $o^1$(101).

« Les cristaux (fig. 6) sont allongés suivant la zone du prisme et le plus souvent maclés parallèlement à $h^1$.

$$a : b : c :: 1,50857 : 1 : 1,02184.$$

$$\beta = 86°\ 13'.$$

« Les angles principaux sont :

| | |
|---|---|
| $g^1h^3$.................. | 126° 58′ |
| $o^1h^1$.................. | 126° 41′ |
| $g^1d^{1/2}$................ | 129° 20′ |

« Il existe dans $g^1$ un dichroïsme notable; les vibrations parallèles à la bissectrice aiguë donnant une image rouge orangé, les autres une image jaune orangé clair. »

Il n'est pas rare d'obtenir, par évaporation lente, des cristaux d'une très grande pureté de forme, ayant des arêtes de plusieurs centimètres de longueur et d'une limpidité parfaite.

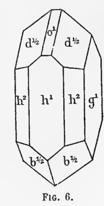



Fig. 6.

A l'air libre, les cristaux sont légèrement efflorescents ; ils perdent facilement leur eau de cristallisation dans le vide sec ou dans l'étuve, à 110°.

L'acide chlorhydrique transforme l'azotite en chlorure nitrosé de sodium, rouge groseille ; c'est, pour obtenir ce sel à l'état de pureté, le meilleur procédé de préparation :

$$Ru^2(AzO^2)^6,4\,AzO^2Na + 10\,HCl = 2\,[Ru.AzO.Cl^3,2\,NaCl] + 3\,AzO + 5\,AzO^2 + 5\,H^2O.$$

Chauffé dans le vide, à 440° (vapeur de soufre) ou à 360° (vapeur de mercure), cet azotite subit la fusion ignée et dégage la totalité de son azote à l'état d'oxydes. En reprenant par l'eau, on dissout un mélange d'azotite alcalin et d'alcali, et il reste un résidu noir très divisé, dont la composition est :

$$3\,Ru^4O^9,Na^2O.$$

Le peroxyde $RuO^4$, traité par l'eau bouillante, donne un oxyde $Ru^4O^9$ pouvant se combiner à $1, 2, 3\,H^2O$. Le composé $(Ru^4O^9)^3Na^2O$ peut être considéré comme le sel acide d'un produit qui résulterait de la condensation de l'un des hydrates du corps $Ru^4O^9$ :

$$(3\,Ru^4O^9,Na^2O) - 2\,H^2O = (Ru^4O^9)^3H^2O.$$

Au rouge sombre la décomposition est plus avancée ; il reste du bioxyde $RuO^2$ retenant seulement, après des lavages à l'eau bouillante, des traces d'alcali ; si l'on continue de chauffer ce bioxyde au contact de l'azotite alcalin mis en liberté, après que tout dégagement gazeux a cessé, la majeure partie du ruthénium passe, en vertu d'une réaction secondaire, à l'état de ruthénate $RuO^4Na^2$, soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune orangé, et dont la solution est stable, en présence de l'excès d'alcali formé simultanément (A. Joly et E. Leidié, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CXVIII, p. 468).

COMPOSITION.

| | | Calculé. | Trouvé. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 Ru | 202,8 | 24,53 | 24,53 | 24,51 | 24,57 |
| 10 Az | 140,0 | 16,94 | 17,18 | 17,19 | » |
| 4 Na | 92,0 | 11,12 | 11,29 | 11,16 | 11,22 |
| 20 O | 320,0 | 38,70 | » | » | » |
| 4 $H^2O$ | 72,0 | 8,71 | 8,67 | 8,72 | 8,74 |
| $Ru^2(AzO^2)^6 4 AzO^2Na + 4 H^2O$ | 826,8 | 100,00 | | | |

## COMPOSÉS NITROSÉS.

Claus a décrit un groupe de composés du ruthénium qu'il dérivait d'un tétrachlorure $RuCl^4$ et qu'il rapprochait par conséquent du tétrachlorure de platine et des chloroplatinates ou des chloroiridates :

| | |
|---|---|
| Tétrachlorure | $RuCl^4$. |
| Chlororuthénate de potassium | $RuCl^4,2 KCl$. |
| — d'ammonium | $RuCl^4,2 AzH^4Cl$. |
| Bioxyde hydraté | $Ru(OH)^4 + 3 H^2O$. |
| Sulfate | $Ru(SO^4)^2$. |

Ce chlororuthénate de potassium, par sa couleur rouge violacé, par sa solubilité relativement considérable, se distingue immédiatement du chloroiridate de même formule et d'une façon générale de tous les autres chlorosels des métaux du groupe du platine. Il a permis à Claus de caractériser le ruthénium comme un élément nouveau.

Berzelius a décrit sous le nom de chlorure *sus-iridico-potassique*, dérivé d'un *chlorure sus-iridique* $IrCl^6$, un sel qui présente avec le chlororuthénate de Claus la plus étroite ressemblance. En calcinant l'iridium avec du nitre, dissolvant la masse entière dans l'eau régale et évaporant à sec, il obtenait quelquefois une masse saline, à laquelle l'eau enlevait tout d'abord un excès de chlorure potassique. L'eau prenait ensuite une coloration rose, et, par des lavages méthodiques, Berzelius parvenait à enlever peu à peu tout le sel rose, sans dissoudre de quantités notables de chlorure iridico-potassique. Les eaux roses, évaporées de nouveau à sec, donnaient un résidu alcalin, qui était lavé à l'alcool et repris par l'eau ; la dissolution donnait par évaporation spontanée le sel cristallisé en *prismes rhomboïdaux à sommets dièdres* et d'une couleur terreuse foncée ; la dissolution est d'une belle couleur rose, semblable à celle d'un sel rhodique, mais tirant un peu plus sur le pourpre.

Ce procédé de préparation est précisément celui qui, appliqué par Claus au ruthénium ou aux résidus riches en ruthénium, lui a fourni le sel rose qu'il a décrit sous le nom de chlororuthénate de potassium. Il est permis de supposer que l'iridium employé par Berzelius était impur et qu'il contenait du ruthénium toutes les fois qu'il réussissait à obtenir le sel rose. Bien que les circonstances de formation de ce sel lui parussent singulières et qu'il ne réussit pas à passer du chloroiridate à

ce *chlorure sus-iridico-potassique* par chlororuration directe, l'illustre chimiste rejeta l'hypothèse d'un métal nouveau dont la présence en petite quantité dans l'iridium qu'il traitait permettait cependant d'expliquer les particularités observées.

Berzelius dit (*Traité de chimie*, 2e édition française, t. IV, p. 347) : « Les circonstances qui favorisent la formation de ce sel (chlorure sus-iridico-potassique) ne sont pas connues. On ne peut l'obtenir à volonté, et il est impossible de le préparer à l'aide du chlorure iridico-potassique, ni en traitant celui-ci par l'eau régale, ni en saturant la dissolution par du chlore gazeux, ni en la traitant par le chlorate potassique et l'acide chlorhydrique. Sa ressemblance avec le chlorure rhodico-potassique est surprenante ; mais il en diffère essentiellement par sa composition ; d'après mes essais, le métal contenu dans ce sel, réduit par l'hydrogène, ne se dissout pas dans le bisulfate potassique, avec lequel on le calcine ; et, quand on le chauffe dans du gaz chlore avec du chlorure potassique, il ne donne que du chlorure iridico-potassique ordinaire, en sorte qu'il *est impossible d'attribuer son existence à la présence d'un métal étranger à l'iridium*. En outre, l'osmium est susceptible de former des sels roses analogues. »

Il faudrait, pour justifier les conclusions de Berzelius, que, dans des circonstances analogues à celles où l'on obtient avec le ruthénium un sel rouge, on pût obtenir un sel de même couleur avec l'iridium (1).

Si l'on se reporte à ce que dit Berzelius des conditions de formation de son *chlorure sus-iridico-potassique*, et à ce que dit Claus des circonstances de préparation de son *chlororuthénate potassique*, on voit que la présence de composés nitrés est dans les deux cas indispensable. On ne peut passer du sesquichlorure de ruthénium $Ru^2Cl^6$ au tétrachlorure $RuCl^4$ par l'action du chlore seul ; lorsqu'on chauffe le ruthénium, mélangé de chlorure de potassium ou de chlorure de sodium, dans un courant de chlore et qu'on reprend par de l'eau additionnée de chlore en excès, on n'obtient que le sesquichlorure, contrairement à ce que l'on observe avec l'iridium.

Mais, en attaquant le ruthénium par le mélange d'azotate de potassium et de potasse, on forme un ruthénate qui reste mélangé à un azotite alcalin ; la transformation du ruthénate en un prétendu chlororuthénate s'accomplit donc lorsqu'on reprend par l'acide chlorhydrique, en même temps que de l'acide azoteux et des composés analogues sont mis en liberté.

Une étude plus attentive des chlororuthénates a montré à A. Joly, en

(1) Parmi les produits fort complexes qui résultent de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'azotite iridico-potassique, il en est un, très stable, formé de petites lamelles rhomboïdales rouges, qui peut être en effet à première vue confondu, soit avec un sel de rhodium, soit avec un chlorure double de ruthénium nitrosé. Soluble dans l'eau bouillante, il peut être purifié par des cristallisations répétées. L'eau régale seule l'attaque et le transforme en chloroiridate. Sa formule probable, déduite d'une analyse effectuée sur une petite quantité de matière, est $Ir^2(AzO^2)^2Cl^4,6KCl$ ; il ne se forme jamais qu'en très petite quantité, soit lorsqu'on fait réagir lentement l'acide chlorhydrique sur l'azotite iridico-potassique, soit sur le mélange complexe que l'on obtient en reprenant par l'acide chlorhydrique concentré le produit de la fusion de l'iridium très divisé avec un mélange de nitre et de potasse (A. Joly et E. Leidié). Il se pourrait par conséquent que le *chlorure sus-iridico-potassique* de Berzelius fût, soit ce composé de l'iridium, soit le chlorosel de ruthénium nitrosé, soit encore un mélange des deux.

1888, que ces sels contenaient normalement de l'azote, qu'ils dérivaient non d'un tétrachlorure $RuCl^4$ que l'on n'a pas réussi à préparer, mais d'un *chlorure nitrosé* $Ru.AzO.Cl^3$, composé dont la stabilité est fort remarquable et tout à fait inattendue.

Le chlore peut être remplacé par le groupe hydroxyle OH ; ainsi, le bioxyde hydraté de Claus est en réalité un *hydrate de ruthénium nitrosé*, $Ru.AzO.(OH)^3$, ce qui permet de considérer le groupe AzO comme uni directement au ruthénium et non au chlore, formant un radical stable, le *ruthénium nitrosé* [Ru.AzO], qui joue le rôle d'un élément trivalent en s'unissant au chlore, au brome, à l'iode ou au radical oxhydryle. L'étude des composés ammoniacaux dérivés des sels rouges de ruthénium vient justifier encore cette constitution.

En tenant compte de ce fait que le dérivé ammoniacal le plus stable et le plus facile à préparer renferme un groupe oxhydryle et deux atomes de chlore, que les chloro-, bromo- et iodoruthénates ne contiennent que deux atomes de chlorure, de bromure ou d'iodure métallique, on est conduit à la formule de constitution suivante pour les composés nitrosés :

$$R_1 - [Ru.AzO]''' \begin{matrix} \diagup R_2 \\ \diagdown R_2 \end{matrix}$$

Les deux radicaux monovalents $R_2$ sont en général identiques; $R_1$ peut différer de $R_2$.

*Composés chlorés :*

$$Cl - [Ru.AzO]''' \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$$

$$Cl - [Ru.AzO]''' \begin{matrix} \diagup Cl = Cl - M' \\ \diagdown Cl = Cl - M' \end{matrix}$$

$$Cl - [Ru.AzO]''' \begin{matrix} \diagup Cl = Cl - M''' = H - OH \\ \diagdown Cl = Cl - M''' = H - OH \end{matrix}$$

Les composés bromés et iodés ont une constitution identique.

*Hydrates :*

$$OH - [Ru.AzO]''' \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

$$OH - [Ru.AzO]''' = OH$$

*Anhydride :*

$$O \begin{matrix} \diagup [Ru.AzO]''' = O \\ \diagdown [Ru.AzO]''' = O \end{matrix}$$

La stabilité des composés du ruthénium nitrosé est fort remarquable. Secs, ils peuvent être chauffés à plus de 200° sans subir d'altération. Leur dissolution reste inaltérée sous l'action de la lumière; elle peut être soumise à l'ébullition, et les sels peuvent être purifiés par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante.

Le sulfate ferreux, le chlorure ferreux, le chlorure cuivreux, l'urée, l'eau oxygénée sont sans action.

Le permanganate de potassium n'agit pas en solution acide; mais, si l'on opère en solution alcaline et à l'ébullition, on voit peu à peu apparaître la coloration verte caractéristique du manganate et la solution manifeste les réactions des nitrates (J. Lewis Howe).

L'hypobromite de sodium réagit à froid sur les chlorosels nitrosés, avec dégagement de gaz; en acidulant avec de l'acide chlorhydrique et en chauffant, on obtient un dégagement de peroxyde de ruthénium (J. Lewis Howe).

Les composés solubles du ruthénium nitrosé sont caractérisés par la couleur rose ou rouge violacé de leurs dissolutions. La soude, employée en quantité équivalente, forme à l'ébullition un précipité brun d'hydrate nitrosé. L'ammoniaque est sans action à froid; mais, par une ébullition prolongée, la liqueur prend une couleur jaune d'or et contient alors un dérivé ammoniacal peu soluble dans l'eau froide.

Le cyanure de potassium n'agit pas à froid; soumis à l'ébullition, le mélange des deux sels se décolore peu à peu, surtout si l'on ajoute un petit excès d'alcali, et la liqueur contient alors du ruthénocyanure.

## PRODUITS DE RÉDUCTION DES COMPOSÉS NITROSÉS (1).

I. — Le formol ou aldéhyde formique, qui réduit avec une si grande facilité les chlorosels du platine et du palladium, dont le métal se sépare presque immédiatement lorsqu'on opère en solution alcaline, agit tout différemment sur les chlorosels du ruthénium nitrosé.

Lorsqu'on ajoute un excès d'alcali, puis du formol à une dissolution du chlorure nitrosé, on n'observe tout d'abord, à froid, qu'un changement de coloration; la liqueur rouge devient brune. Si l'on porte à 80°, on obtient un précipité noir très ténu et une liqueur brune qui tient en dissolution plusieurs oxydes résultant d'une réduction plus ou moins complète de l'hydrate de ruthénium nitrosé; on observe en même temps un dégagement de gaz ammoniac.

Neutralisée par l'acide chlorhydrique, la dissolution alcaline laisse déposer un précipité brun gélatineux qui ressemble à l'hydrate de ruthénium nitrosé. Il en diffère cependant, car, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique et

(1) Nous ne donnons ici que quelques indications sommaires sur ces produits dont l'étude n'est pas terminée.

de chlorure de potassium, il donne du sesquichlorure double potassique et de petits cristaux rouges, dont la composition peut être représentée par la formule brute :

$$Ru^2.AzO.H^4.Cl^5,3\,KCl,$$

ou par la formule développée (Brizard) :

$$\begin{array}{l} Ru.AzO.H^2,2\,HCl \\ | \\ Ru.Cl^3,3\,KCl. \end{array}$$

Ce corps est anhydre et ne perd de l'eau que lorsqu'on le décompose par l'action de la chaleur; il se dégage alors des vapeurs d'acide chlorhydrique, des traces seulement de chlorure d'ammonium, et pas de vapeurs nitreuses.

Sa solution, qui est rouge brun, additionnée à froid d'eau de chlore, prend immédiatement la teinte rouge violacé, caractéristique du chlorosel nitrosé.

La réduction des cristaux rouges dans un courant d'hydrogène est accompagnée d'une production abondante de chlorure d'ammonium, ainsi que cela se produit pour tous les composés du ruthénium nitrosé.

La solution des cristaux rouges, additionnée de potasse, donne, à froid, un précipité brun, gélatineux, d'un oxychlorure

$$\begin{array}{l} Ru.AzO.H^2,2H^2O \\ | \\ Ru.OH.Cl^2, \end{array}$$

qui, dissous dans l'acide chlorhydrique et additionné de chlorure de potassium, reproduit le sel primitif.

La dissolution étendue du sel rouge, additionnée d'un excès d'ammoniaque, n'est pas modifiée à froid; si l'on porte à l'ébullition, elle se décolore presque complètement, et, lorsqu'on la concentre lentement par la chaleur, elle laisse déposer un précipité jaune, cristallin, d'un dérivé ammoniacal :

$$Ru^2.AzO.H^4.Cl^5.(AzH^3)^6.$$

Ce corps est insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans les chlorures alcalins, qni le précipitent de sa solution aqueuse.

Il réduit le permanganate de potassium, en liqueur alcaline, immédiatement à froid.

II. — Le chlorure stanneux, en solution chlorhydrique, réagit, à l'ébullition, soit sur le chlorosel $Ru.AzO.Cl^3,2\,KCl$, soit sur l'azotite double $Ru^2(AzO^2)^6,4\,AzO^2K$, en donnant, par évaporation, un dépôt abondant de cristaux rouges, analogues à ceux qui ont été obtenus par l'action du formol, mais dans lesquels le potassium est remplacé par l'étain; ces cristaux sont très solubles dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique; leur solution, évaporée avec du chlorure de potassium, donne le sel double de potassium qui vient d'être décrit.

III. — L'ammoniaque précipite à froid, d'une dissolution alcaline de ruthénate de potassium $RuO^4K^2$, une poudre noire qui, dissoute dans l'acide chlorhydrique, donne une liqueur rouge brun. Évaporée avec un excès de chlorure de potassium, celle-ci donne des cristaux rouges, qui paraissent identiques à ceux qui ont été obtenus ci-dessus et qui, eux aussi, sont mélangés de sesquichlorure double potassique.

## CHLORURE DE RUTHÉNIUM NITROSÉ.

$Ru.AzO.Cl^3 + Aq.$

(*Tétrachlorure hydraté de Claus*).

### PRÉPARATION.

1° A la dissolution chlorhydrique concentrée du sesquichlorure de ruthénium, placée dans un ballon à densité à long col et refroidie à zéro, on ajoute un volume égal de peroxyde d'azote liquide. On laisse la température s'élever d'elle-même, puis on chauffe légèrement; on évapore enfin lentement en vase ouvert en ajoutant de l'acide chlorhydrique tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes. La dissolution brune primitive a pris alors une couleur rouge groseille caractéristique. On évapore à sec et l'on reprend par l'eau (A. Joly).

2° La dissolution du sesquichlorure est concentrée lentement par la chaleur, en présence d'un excès d'acide azotique. Lorsque les vapeurs rutilantes ont cessé de se dégager, on a transformé le chlorure en azotate nitrosé. Il suffit d'ajouter de nouveau de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce que les vapeurs rutilantes aient cessé de se produire pour transformer l'azotate en chlorure. On termine comme ci-dessus (A. Joly).

3° Le bioxyde d'azote est absorbé avec une extrême lenteur par la dissolution chlorhydrique concentrée du sesquichlorure de ruthénium refroidie à zéro. Lorsqu'on élève ensuite graduellement la température, la liqueur brune prend la couleur rouge caractéristique des composés du ruthénium nitrosé et l'addition de chlorure de potassium ou de chlorure d'ammonium y détermine la formation d'un précipité cristallin du chlorosel correspondant.

4° Le chlorure double de ruthénium nitrosé et de sodium est dissous dans l'alcool à 95°; la dissolution abandonnée à elle-même, à la température ambiante, laisse peu à peu déposer la presque totalité du chlorure de sodium; l'alcool est chassé par distillation.

5° Claus dissolvait le composé qu'il appelait *bioxyde hydraté* (hydrate de ruthénium nitrosé), dans l'acide chlorhydrique. Le chlorure ainsi préparé contient toujours un peu d'alcali apporté par l'hydrate.

## PROPRIÉTÉS.

La dissolution du chlorure nitrosé est rouge violet foncé, quand elle est concentrée; elle est rouge groseille, quand elle est étendue. Par évaporation lente dans le vide sec, elle fournit de beaux cristaux, rouges par transparence lorsque la lumière les traverse sous une petite épaisseur, presque noirs lorsqu'ils sont vus par réflexion, d'un hydrate $Ru.AzO.Cl^3 + 5 H^2O$, qui est très soluble dans l'eau.

Ce corps se présente sous forme de cristaux tricliniques (fig. 7), présentant les faces $p$, $m$, $t$, $a^1$, $e^1$, $h^1$, $g^1$,

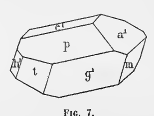



FIG. 7.

avec un clivage parfait suivant $g^1$. Fortement dichroïques suivant $p$; une image est rouge orangé, l'autre presque noire.

« Forme habituelle : tables aplaties suivant $p$, avec $p$, $a^1$, $e^1$ dominants, $h^1$, $m$, $t$ très petits.

« Cristaux plus gros, d'apparence octaédrique, avec $h^1$ très petit, $m$, $t$, $g^1$, $p$, $a^1$ dominants, $e^1$ très petit.

« Angles fondamentaux :

| | |
|---|---|
| $ph^1$ | 109° 18′ |
| $a^1h^1$ | 108° 32′ |
| $h^1g^1$ | 93° 49′ |
| $mh^1$ | 128° 3′ |
| $pe^1$ | 138° 30′ |

(H. Dufet, *Bull. de la Soc. min.*, t. XII, p. 466, 1889.)

Évaporée à l'étuve vers 120°, la dissolution du chlorure nitrosé se prend en une masse cristalline rouge brique de l'hydrate

$$Ru.AzO.Cl^3 + H^2O.$$

La même transformation a lieu plus lentement dans le vide sec à la température ordinaire.

Ce composé ne se dissout dans l'eau froide qu'avec une extrême lenteur; à l'ébullition, la dissolution est rapide. Il est réduit par l'hydrogène avec incan-

descence, à une très basse température; on observe une sublimation abondante de chlorure d'ammonium. Chauffé au-dessus de 400° dans une atmosphère de gaz carbonique ou dans le vide, il laisse dégager brusquement des composés nitrés et du chlore; le résidu fixe est un mélange de sesquioxyde et de bioxyde. A 360°, il y a déshydratation accompagnée d'une décomposition partielle.

Mélangée aux chlorures alcalins, la dissolution de chlorure nitrosé donne des sels doubles, les *chlororuthénates nitrosés*.

La dissolution chlorhydrique du chlorure nitrosé peut être concentrée par la chaleur jusqu'à consistance sirupeuse, sans qu'on observe la formation d'un chlorhydrate de chlorure cristallisé. Mais, si l'on continue de chauffer, la masse se boursoufle et du gaz chlorhydrique se dégage abondamment; c'est alors seulement qu'elle se solidifie. L'existence d'un chlorhydrate de chlorure correspondant par sa composition aux chlorosels de ruthénium nitrosé est donc probable (A. Joly).

## COMPOSITION.

1° $Ru.AzO.Cl^3 + 5H^2O$. — Formés dans une eau mère sirupeuse, les cristaux de cet hydrate peuvent être difficilement débarrassés d'eau en excès. Écrasés sur une plaque de porcelaine poreuse, ils ont perdu, d'abord dans le vide sec, puis dans l'étuve à 120°, un poids d'eau s'élevant à 22,10 pour 100; après réduction par l'hydrogène, il est resté 30,88 pour 100 de ruthénium.

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| Ru | 101,4 | 30,93 | 30,88 |
| $Cl^3$ | 106,5 | 32,48 | » |
| AzO | 30,0 | 9,15 | » |
| $5H^2O$ | 90,0 | 27,44 | » |
| | 327,9 | 100,00 | |
| $4H^2O$ | 72,0 | 21,96 | 22,10 |

2° $Ru.AzO.Cl^3 + H^2O$ :

| | | Calculé. | Trouvé. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ru | 101,4 | 39,63 | 39,78 | » | 39,66 |
| $Cl^3$ | 106,5 | 41,62 | » | » | 41,42 |
| Az | 14,0 | 5,47 | » | 5,55 | » |
| O | 16,0 | 6,25 | » | » | » |
| $H^2O$ | 18,0 | 7,03 | » | 7,26 | » |
| | 255,9 | 100,00 | | | |

## CHLORURE DE RUTHENIUM NITROSE ET CHLORURE DE POTASSIUM.

*Sel anhydre :* $Ru.AzO.Cl^3,2\,KCl$.

(*Chlororuthénate de potassium* de Claus : $RuCl^4,2\,KCl$). — Identique peut-être au *chlorure sus-iridico-potassique* de Berzelius.

### PRÉPARATION.

1° Le ruthénium est fondu dans une capsule d'argent avec 4 parties de nitre et 1 partie de potasse; le produit de la réaction est repris par l'eau et la dissolution additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le précipité noir d'oxyde formé tout d'abord soit complètement redissous. La dissolution évaporée laisse déposer du chlorure de potassium et du nitre; lorsque l'eau mère, concentrée de nouveau, a pris une couleur rouge, on évapore à sec et l'on reprend par une petite quantité d'eau froide. Le sel rouge est lavé avec une dissolution concentrée de chlorure d'ammonium dans laquelle il est insoluble, puis avec de l'alcool, et purifié par cristallisation (Claus).

2° L'hydrate de bioxyde de Claus (*hydrate de ruthénium nitrosé* de Joly) est dissous dans l'acide chlorhydrique; après addition de chlorure de potassium, on évapore jusqu'à cristallisation (Claus).

3° Le sesquichlorure double de ruthénium et de potassium $Ru^2Cl^6,4\,KCl$ est évaporé lentement avec de l'acide azotique; la transformation en chlorure rouge est incomplète (Claus).

4° L'oxyde noir de ruthénium (sesquioxyde) précipité de la dissolution du ruthénate de potassium par l'acide chlorhydrique est dissous dans l'acide azotique. La liqueur filtrée est brune; évaporée avec de l'acide chlorhydrique, elle donne une dissolution rouge et un sel rouge (Claus).

5° A la dissolution chlorhydrique du sesquichlorure convenablement étendue afin que la réaction ne soit pas trop brusque et légèrement chauffée, on ajoute par portions successives une dissolution étendue d'azotite de potassium jusqu'à ce que la liqueur brune prenne la couleur rouge groseille caractéristique des sels nitrosés. On concentre ensuite par la chaleur, et les cristaux qui se déposent, mélangés de chlorure de potassium, sont purifiés par de nouvelles cristallisations dans l'eau bouillante (A. Joly).

6° Un azotite double de ruthénium et de potassium, quel qu'il soit, est transformé par l'acide chlorhydrique en sel rouge qui reste plus ou moins mélangé de chlorure alcalin en excès, suivant la composition de cet azotite. En procédant par cette méthode ou par la méthode précédente, on transforme en sel rouge la totalité du ruthénium; en opérant comme le faisait Claus, la transformation n'est que partielle (A. Joly).

### PROPRIÉTÉS.

La dissolution étendue de ce sel est d'un rouge violacé caractéristique; concentrée, elle est noire et ne laisse percer la lumière que sous une très faible épaisseur. Les petits cristaux que laisse déposer en se refroidissant une solution concentrée et bouillante sont roses, transparents; ils sont noirs et opaques dès que leurs dimensions atteignent quelques millimètres.

D'après Claus, les cristaux seraient des *octaèdres réguliers;* le chimiste russe obtint aussi des prismes rhombiques et signala la probabilité d'un dimorphisme. On n'obtient jamais cependant d'octaèdres réguliers; les petits cristaux d'apparence octaédrique, aussi bien d'ailleurs que les cristaux prismatiques, ne peuvent appartenir au système régulier d'après la façon dont ils agissent sur la lumière polarisée parallèle. Quelle que soit leur forme, les cristaux dérivent toujours d'un prisme orthorhombique (fig. 8) :

$$a : b : c :: 0{,}96719 : 1{,}50665.$$

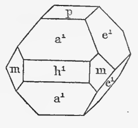



Fig. 8.

| | Calculé. | Observé. |
|---|---|---|
| ⎡ $a^1a^1$ (101) (10$\bar{1}$) | F | *114°36′ |
| ⎢ $a^1h^1$ (101) (100) | 147°18′ | 147 20 |
| ⎣ $a^1p$ (101) (001) | 122 42 | 122 43 |
| ⎡ $e^1e^1$ (011) (01$\bar{1}$) | F | *112 51 |
| ⎣ $e^1p$ (011) (001) | 123 34 5 | 123 34 |
| $a^1e^1$ (101) (011) | 107 23 | 107 23 |
| $a^1m$ (101) (110) | 127 13 | 127 12 |
| $e^1m$ (011) (110) | 125 24 | 125 18 |

Faces : $a^1$, $e^1$ (dominants), $p, h^1, m$.

(H. Dufet, *Bull. Soc. min.*, t. XIV, p. 206, 1891.)

A 25°, 100 parties d'eau dissolvent 12 parties de sel, 80 parties à 60° (J. Lewis Howe).

COMPOSITION.

1° D'après Claus :

$RuCl^4,2KCl$.

| | | Calculé. | Trouvé. | |
|---|---|---|---|---|
| Ru........ | 101,4 | 25,84 | 25,95 | 26,54 |
| $Cl^4$........ | 142,0 | 36,18 | » | » |
| 2KCl...... | 149,0 | 37,98 | 39,12 | 38,32 |
| | 392,4 | 100,00 | | |

Claus n'a pas dosé le chlore directement; il a réduit le sel par l'hydrogène et la différence entre le poids du sel primitif et le résidu fixe a été considérée comme représentant uniquement du chlore. En reprenant par l'eau le résidu fixe, il a séparé le ruthénium, qu'il a pesé; le chlorure de potassium a été calculé par différence.

2° D'après A. Joly :

$Ru.AzO.Cl^3,2KCl$.

Cette constitution a été vérifiée par J. Lewis Howe (*Journ. of the American Chem. Soc.*, t. XVI, 1894).

Le sel réduit dans l'hydrogène laisse un résidu fixe, mélange de métal et de chlorure de potassium; on observe, pendant cette réduction, un sublimé notable de chlorure d'ammonium. L'acide chlorhydrique dégagé et le sublimé de chlorure d'ammonium sont recueillis dans une dissolution alcaline et, après neutralisation par l'acide azotique, on précipite le chlore à l'état de chlorure d'argent. Le résidu fixe est repris par l'eau; le métal lavé et séché est chauffé de nouveau dans l'hydrogène et pesé. Les eaux de lavage évaporées donnent le chlorure de potassium. L'azote est dosé comme s'il s'agissait d'une matière organique.

| | | Calculé. | Trouvé. | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I | I | I | I | I | II | II |
| Ru...... | 101,4 | 26,20 | 26,14 | 26,12 | 26,08 | 26,25 | 26,14 | 26,65 | 25,99 |
| $Cl^3$..... | 106,5 | 27,53 | » | » | » | » | 26,54 | 26,98 | 27,07 |
| Az...... | 14,0 | 3,62 | » | » | » | » | 3,45 | » | » |
| O...... | 16,0 | 4,14 | » | » | » | » | » | » | » |
| 2KCl... | 149,0 | 38,51 | » | » | 38,84 | 38,67 | 38,80 | 38,41 | » |
| | 386,9 | 100,00 | | | | | | | |

I. Analyses par A. Joly.
II. Analyses par J. Lewis Howe.

## CHLORURE DE RUTHÉNIUM NITROSÉ ET CHLORURE DE POTASSIUM.

*Sel hydraté :* $Ru.AzO.Cl^3,2\,KCl + 2\,H^2O$.

Les cristaux du sel anhydre, c'est-à-dire ceux qui se déposent d'une dissolution qui a été récemment soumise à l'action de la chaleur, se dissolvent peu à peu dans leur eau mère, à la température ambiante. Par évaporation spontanée, la liqueur laisse déposer des cristaux volumineux, noirs, opaques, qui, en lames minces, laissent passer une lumière rouge violacé et qui paraissent identiques à ceux qui ont été obtenus par J. Lewis Howe avec le chlorure de rubidium et le chlorure de césium.

Ces cristaux sont hydratés; ils s'effleurissent rapidement dans le vide sec et se dévitrifient à 100°. Ils perdent ainsi 8,50 pour 100 de leur poids, ce qui suffit pour justifier la formule qui leur est assignée (calculé : 8,51).

Il suffit de porter à l'ébullition la dissolution saturée du sel hydraté, pour qu'elle laisse déposer par refroidissement le sel anhydre (A. Joly).

## CHLORURE DE RUTHENIUM NITROSE ET CHLORURE D'AMMONIUM.

*Sel anhydre* : $Ru.AzO.Cl^3,2\,AzH^4Cl$.
*Formule de Claus* : $RuCl^4,2\,AzH^4Cl$.

### PRÉPARATION.

La dissolution étendue du chlorure nitrosé, additionnée de chlorure d'ammonium, laisse déposer ce sel lorsqu'on la concentre par la chaleur. La dissolution concentrée du chlorure donne immédiatement, lorsqu'on l'additionne d'un excès de chlorure d'ammonium, une poudre rose cristalline; la précipitation est toujours incomplète (Claus, A. Joly).

### PROPRIÉTÉS.

Ce se est identique par son aspect au sel potassique; les cristaux sont moins bien définis et ne permettent pas des mesures aussi précises; elles ne laissent cependant aucun doute sur l'isomorphisme des deux sels.

A 25°, 100 parties d'eau dissolvent 5 parties de sel, 22 parties à 60° (J. Lewis Howe).

Les cristaux du sel anhydre se décomposent brusquement lorsqu'on les chauffe en dégageant du chlorure d'ammonium et de l'eau; le résidu fixe est constitué par du ruthénium métallique. La réduction par l'hydrogène a lieu à température très basse.

COMPOSITION.

| | | Calculé. | Trouvé. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I | I | II | II | II | III |
| Ru........ | 101,4 | 29,40 | 29,89 | 29,30 | 29,44 | 29,47 | 29,40 | 29,61 |
| AzO....... | 30,0 | 8,69 | » | » | » | » | » | » |
| $Cl^3$........ | 106,5 | 30,89 | » | » | » | » | » | » |
| $2AzH^4Cl$... | 107,0 | 31,02 | » | » | » | » | » | » |
| | 344,9 | 100,00 | | | | | | |
| 3 Az....... | 42,0 | 12,17 | » | » | » | 12,27 | » | » |
| 5 Cl....... | 177,5 | 51,47 | 59,83 | 60,00 | » | 50,99 | 51,19 | 50,34 |
| $2AzH^3$..... | 34,0 | 9,85 | » | » | » | » | 9,51 | » |

I. Analyses par Claus.
I. Analyses par A. Joly.
III. Analyse par J. Lewis Howe (*Journ. of the American Chem. Soc.*, t. XVI, 1894).

## CHLORURE DE RUTHÉNIUM NITROSÉ ET CHLORURE D'AMMONIUM.

*Sel hydraté :* $Ru.AzO.Cl^3,2AzH^4Cl + 2H^2O$.

Le sel hydraté se forme dans les mêmes conditions que l'hydrate du sel potassique; il en diffère à peine par ses propriétés physiques (A. Joly).

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| $2H^2O$....... .................... | 9,45 | 9,53 |

Beaucoup plus soluble que le sel anhydre.

## CHLORURE DE RUTHÉNIUM NITROSÉ ET CHLORURE DE SODIUM.

$Ru.AzO.Cl^3,2NaCl + 3H^2O$.

PRÉPARATION.

1° A la dissolution du chlorure nitrosé, on ajoute deux molécules de chlorure de sodium et l'on évapore à sec. On reprend par l'eau et l'on abandonne à l'évaporation lente sous une cloche, dans l'air sec ou dans le vide.

2° L'azotite double de ruthénium et de sodium $Ru^2(AzO^2)^6,4AzO^2Na + 4H^2O$ est transformé par l'acide chlorhydrique en chlorure double nitrosé; la décomposition est rapide et complète sous l'action de la chaleur. Si l'on a pris comme

point de départ un azotite purifié par cristallisation, le sel double est exempt d'un excès de chlorure alcalin :

$$Ru^2(AzO^2)^6,4\,AzO^2Na + 10\,HCl = 2[Ru.AzO.Cl^3,2\,NaCl] + 5\,H^2O + 5\,AzO^3 + 3\,AzO.$$

On évapore à sec pour chasser l'excès d'acide, on reprend par l'eau et, après avoir concentré par la chaleur, on abandonne à cristallisation sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique (A. Joly).

### PROPRIÉTÉS.

La dissolution est d'un beau rouge violacé; beaucoup plus soluble dans l'eau que les composés potassique et ammonique anhydres, le sel ne cristallise qu'en liqueur sirupeuse. Les cristaux doivent être essorés sur une plaque de porcelaine poreuse; ils s'effleurissent facilement à la température ordinaire sous une cloche sèche au-dessus de l'acide sulfurique.

Le chlorure double sodique anhydre est soluble dans l'alcool à 95°; mais la dissolution, abandonnée à elle-même en vase clos, laisse peu à peu déposer la presque totalité du chlorure de sodium et la liqueur ne tient plus en dissolution que du chlorure nitrosé.

Prismes orthorhombiques, d'un rouge foncé, presque noirs, allongés suivant l'axe (fig. 9).

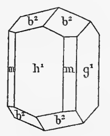



Fig. 9.

$a : b : c :: 0,8426 : 1 : 0,8746.$

| | Calculé. | Observé. |
|---|---|---|
| ⎡ $mh^1$ (110) (100) ...................... | F | *139°53′ |
| ⎢ $mg^1$ (110) (010) ...................... | 130° 7′ | 130 8 |
| ⎣ $mm$ (110) ($1\bar{1}0$) ...................... | 99 46 | 99 48 |
| ⎡ $b^2b^3$ (114) ($1\bar{1}4$) ...................... | F | *156 6 |
| ⎣ $b^2g^1$ (114) (010) ...................... | 101 57 | 102 3 |
| $b^2b^2$ (114) ($\bar{1}14$) ...................... | 142 30 | 142 32 |
| $mb^2$ (110) (114) ...................... | 108 45 | 108 48 |

Faces: $h^1$, $g^1$, $m$ (petit), $b^2$.

(H. Dufet, *Bull. Soc. min.*, t. XIV, p. 206.)

COMPOSITION

Le dosage exact de l'eau de cristallisation est difficile à effectuer rigoureusement. Les cristaux fibreux retiennent de l'eau mère; d'autre part, si on les broie sur une plaque poreuse et si on les place pendant quelques heures sous une cloche, au-dessus de l'acide sulfurique, ils s'effleurissent. Le reste de l'eau est éliminé dans le vide sec à 100°.

Des cristaux légèrement effleuris ont perdu 12,48 pour 100; calculé pour $3H^2O$ : 13,20 (A. Joly).

*Analyse du sel déshydraté.* — Cette analyse se fait comme celle du composé potassique.

| | | Calculé. | Trouvé (A. Joly). |
|---|---|---|---|
| | | — | — |
| Ru | 101,4 | 28,57 | 28,55 |
| Az | 14,0 | 3,95 | 3,86 |
| O | 16,0 | 4,51 | » |
| $Cl^3$ | 106,5 | 30,00 | » |
| 2 NaCl | 117,0 | 32,97 | » |
| | 354,9 | 100,00 | |

## CHLORURE DE RUTHÉNIUM NITROSÉ ET CHLORURE DE RUBIDIUM

*Sel anhydre* : $Ru.AzO.Cl^3, 2RbCl$.

Le chlorure de ruthénium nitrosé et le chlorure de rubidium forment, lorsqu'on évapore sous l'action de la chaleur le mélange de leur dissolution, un précipité rose qui, à l'examen microscopique, paraît identique au sel potassique.

| | | Calculé. | Trouvé. | |
|---|---|---|---|---|
| | | — | A. Joly. | L. Howe. |
| Ru | 101,4 | 21,16 | 21,12 | 21,35 |
| AzO | 30,0 | 6,26 | » | » |
| $Cl^3$ | 106,5 | 22,21 | » | 21,89 |
| 2 RbCl | 241,4 | 50,37 | » | 50,52 |
| | 479,3 | 100,00 | | |

Ce corps est extrêmement peu soluble dans l'eau froide; ainsi :

A 25°, 100 parties d'eau dissolvent 0,57 partie de sel, et, à 60°, elles en dissolvent 2,13 parties (J. L. Howe).

## CHLORURE DE RUTHÉNIUM NITROSÉ ET CHLORURE DE RUBIDIUM.

*Sel hydraté* : $Ru.AzO.Cl + 2H^2O$.

Abandonnés à la température ordinaire au contact de leur eau mère, les cristaux de sel anhydre se dissolvent lentement ; par évaporation spontanée, la liqueur laisse déposer des cristaux volumineux d'un sel hydraté. C'est le sel hydraté qui se forme lorsqu'on mélange les dissolutions froides du chlorure alcalin et du chlorure de ruthénium nitrosé et qu'on abandonne le tout à l'évaporation spontanée (J. Lewis Howe).

Le sel hydraté est beaucoup plus soluble que le sel anhydre : à 25°, 100 parties d'eau dissolvent 114,3 parties de sel.

Les cristaux s'effleurissent dans le vide sec ; ils perdent facilement l'eau de cristallisation à 100°.

Prismes clinorhombiques très volumineux, d'un rouge foncé (fig. 9).

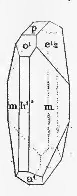



Fig. 10.

$$a : b : c :: 1,692 : 1 : 1,242.$$

$$\beta = 76°50',5.$$

| | | Calculé. | Observé. |
|---|---|---|---|
| $h^1p$ | (100) (001)........ | F | 103° 9',5 * |
| $po^1$ | (001) (101)........ | 148°41' | 148 31'32" |
| $e^{1/2}e^{1/2}$ | (021) (0$\bar{2}$1)........ | F | 44 56 * |
| $mm$ | (110) ($\bar{1}$10)........ | F | 117 30 * |
| $h^1m$ | (100) (110)........ | 121 15 | 121 10 |
| $pa^1$ | (001) ($\bar{1}$01)........ | 139 22 51" | 140 28 |
| $h^1o^1$ | (100) (101)........ | 134 37 58 | 133 54 |
| $h^1a^1$ | ($\bar{1}$01) (100)........ | 117 27 39 | 116 27 |

Clivage parfait parallèle à $h^1$ et clivage imparfait parallèle à $p$ (S. L. Penfield, *Journ. of the American Chemical Society*, XVI, juin 1894).

| | | Calculé. | Trouvé (Lewis Howe). | |
|---|---|---|---|---|
| Ru......... | 101,4 | 19,67 | 19,75 | 20,50 |
| AzO........ | 30,0 | 5,83 | » | » |
| $Cl^3$......... | 106,5 | 20,67 | 19,42 | 20,83 |
| 2 RbCl....... | 241,4 | 46,84 | » | 47,00 |
| 2 $H^2O$........ | 36,0 | 6,99 | 7,03 | » |
| | 515,3 | 100,00 | | |

## CHLORURE DE RUTHÉNIUM NITROSE ET CHLORURE DE CÉSIUM.

*Sel anhydre :* Ru.AzO.$Cl^3$,2 CsCl.

Poudre rose qui se précipite lorsqu'on mélange deux dissolutions bouillantes de chlorure nitrosé et de chlorure de césium. Il est moins soluble que le sel de rubidium : à 25°, 100 parties d'eau dissolvent 0,20 partie de sel, et, à 60°, en dissolvent 0,56 partie (J. Lewis Howe).

| | | Calculé. | Trouvé. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I | II | III | IV |
| Ru...... | 101,4 | 17,66 | 17,64 | 17,62 | » | 17,85 |
| AzO..... | 30,0 | 5,22 | » | » | » | » |
| $Cl^3$...... | 106,5 | 18,54 | » | 18,41 | 18,19 | 17,93 |
| 2 CsCl.... | 336,4 | 58,58 | 58,42 | 57,90 | » | 58,40 |
| | 574,3 | 100,00 | | | | |

I. Analyse par A. Joly.
II, III, IV. Analyses par J. Lewis Howe.

### CHLORURE DE RUTHÉNIUM NITROSÉ ET CHLORURE DE CÉSIUM.

*Sel hydraté :* Ru.AzO.$Cl^3$,2 CsCl + 2 $H^2O$.

Il se forme dans les mêmes conditions que les autres hydrates et possède des propriétés analogues. Il est plus difficile cependant de passer du sel anhydre au sel hydraté en raison très probablement de la très faible solubilité du premier. Il suffit de chauffer la dissolution du sel hydraté pour précipiter le sel anhydre.

A 250°, 100 parties d'eau dissolvent 105,8 parties de sel (J. Lewis Howe).

Prisme clinorhombique (S. L. Penfield) :

$$a : b : c :: 1,698 : 1 : 1,177.$$

$$\beta = 76°11'.$$

| | | Calculé. | Observé. |
|---|---|---|---|
| $h^1p$ | (100) (001)........ | F | 103°49′ |
| $po^1$ | (001) (101)........ | F | 150 0 |
| $e^{1/2}e^{1/2}$ | (021) ($0\overline{2}1$)........ | F | 47 15 |
| $mm$ | (110) ($\overline{1}10$)........ | 117°32′ | 117 47 |
| $h^1m$ | (100) (110)........ | 121 13 54″ | 121 15 |
| $me^{1/2}$ | (110) (021)........ | 146 5 | 146 41,5 |
| $pa^1$ | (001) ($\overline{1}01$)........ | 141 6 37 | 141 25,5 |
| $h^1o^1$ | (100) (101)........ | 133 49 | 133 48 |
| $e^{1/2}p$ | (021) (001)........ | 113 29 | 113 37,5 |
| $h^1a^1$ | ($\overline{1}01$) (100)........ | 115 4 23 | 114 46,5 |

## CHLORURE DE RUTHÉNIUM NITROSÉ ET CHLORURE D'ARGENT AMMONIACAL.

$Ru.AzO.Cl^3,2AgCl,AzH^3$.

### PRÉPARATION.

Quand on ajoute, à une solution de chlororuthénate nitrosé de potassium, une solution de chlorure d'argent dans l'ammoniaque, on obtient un précipité cristallin rose (Brizard).

### PROPRIÉTÉS.

Ce sel est faiblement soluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'hyposulfite de sodium et dans le cyanure de potassium; cette dernière solution chauffée se décolore avant la température de l'ébullition, lorsqu'elle renferme un assez grand excès de cyanure de potassium; il se forme alors du ruthénocyanure de potassium.

Sous l'action de la chaleur, le sel fond d'abord, puis se décompose en dégageant des fumées de chlorure d'ammonium.

### COMPOSITION.

L'analyse donne les résultats suivants :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| Ru.............. | 101,4 | 18,71 | 19,04 |
| AzO............. | 30 | 5,54 | » |
| 5 Cl............... | 177,5 | 32,76 | 32,65 |
| 2 Ag.............. | 216 | 39,86 | 38,51 |
| $AzH^3$........... | 17 | 3,13 | 3,11 |
| | 541,9 | 100,00 | |

Le dosage de l'argent donne un nombre un peu faible; cela tient à ce que le corps obtenu est décomposé assez rapidement par l'eau, en abandonnant du chlorure d'argent.

## COMPOSÉS BROMÉS.

Le *bromure de ruthénium* nitrosé se prépare exactement comme le chlorure; le sesquibromure, dissous dans un excès d'acide bromhydrique, est transformé en composé nitrosé par l'acide azotique fumant ou par le peroxyde d'azote liquide.

L'excès d'acide est chassé par évaporation à sec, et il reste une poudre brun clair du composé

$$Ru.AzO.Br^3 + H^2O.$$

L'eau bouillante dissout cet hydrate et donne dans le vide sec des cristaux prismatiques, noirs, déliquescents d'un nouvel hydrate,

$$Ru.AzO.Br^3 + 3\,H^2O.$$

La dissolution est d'un rouge violet très foncé.

Les *bromures doubles de ruthénium nitrosé et de potassium, d'ammonium ou de sodium* sont identiques aux chlorures correspondants; ils sont noirs à l'état cristallisé; la dissolution est d'un rouge violet foncé. Les faces des cristaux des sels potassique et ammonique sont généralement courbes et se prêtent mal aux déterminations cristallographiques.

Les sels de potassium et d'ammonium, lorsqu'ils se déposent des solutions qui ont été concentrées par la chaleur, sont anhydres ; à chacun de ces sels correspond un hydrate que l'on obtient par l'évaporation spontanée du mélange des bromures.

### BROMURE DE RUTHÉNIUM NITROSÉ ET BROMURE D'ARGENT AMMONIACAL.

$$Ru.AzO.Br^3,2AgBr,AzH^3.$$

#### PRÉPARATION.

On l'obtient, de même que le chlorure, en traitant une solution de bromoruthénate nitrosé de potassium par une solution de chlorure ou de bromure d'argent dans l'ammoniaque (Brizard).

COMPOSITION.

L'analyse donne les résultats suivants :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| Ru | 101,4 | 13,27 | 13,25 |
| AzO | 30 | 3,92 | » |
| 5 Br | 400 | 52,33 | » |
| 2 Ag | 216 | 28,26 | 28,20 |
| $AzH^3$ | 17 | 2,22 | 2,16 |
| | 764,4 | 100,00 | |

PROPRIÉTÉS.

Ce sel est une poudre verte amorphe, faiblement soluble dans l'ammoniaque qu'il colore en rose, soluble dans l'hyposulfite de sodium et dans le cyanure de potassium; cette dernière solution se décolore à l'ébullition.

Chauffé, il fond d'abord, puis se décompose en dégageant des fumées de bromure d'ammonium.

## COMPOSES IODÉS.

### IODURE DE RUTHÉNIUM NITROSÉ.

$Ru.AzO.I^3 + Aq.$

*Préparation.* — Poudre noire très dense, qui reste insoluble lorsqu'on cherche à redissoudre dans l'eau bouillante, pour les purifier, l'iodure double ammonique ou le composé potassique.

On obtient la même substance en ajoutant de l'acide iodhydrique à la dissolution du chlorure nitrosé ; si l'on élève la température vers 50°, la liqueur devient brun foncé; l'on évapore à sec et l'on reprend par l'eau.

*Propriétés.* — A peine soluble dans l'eau froide qu'il colore légèrement en jaune brun; un peu plus soluble dans l'eau bouillante. Il se dissout très facilement dans un excès d'iodure alcalin et donne une liqueur d'un brun très foncé. Soluble dans l'acide chlorhydrique à chaud et dans l'acide iodhydrique.

L'eau de chlore déplace l'iode de l'iodure nitrosé, et, lorsque l'iode a été éliminé sous l'action de la chaleur, il reste une dissolution d'un rouge violacé caractéristique du chlorure nitrosé.

Calciné au contact de l'air, l'iodure dégage des vapeurs d'iode et se transforme en bioxyde.

## IODURE DE RUTHÉNIUM NITROSÉ ET IODURE DE POTASSIUM.

$Ru.AzO.I^3,2\,KI$.

*Préparation.* — En ajoutant de l'iodure de potassium à la dissolution, même très étendue, du chlorure nitrosé, on obtient immédiatement une liqueur d'un brun très foncé. Si l'on ajoute un excès d'iodure alcalin à la dissolution concentrée et chaude, celle-ci laisse déposer par le refroidissement l'iodure double potassique.

*Propriétés.* — Longs prismes noirs (fig. 11), opaques, avec reflets métalliques; le sel est isomorphe du composé chloré. Orthorhombique (H. Dufet, *Bull. Soc. min.*, t. XIV, p. 206).

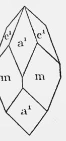



Fig. 11.

$a : b : c :: 0,9674 : 1 : 1,5089.$

Faces : $m, a^1, e^1$.

| | Calculé. | Observé. |
|---|---|---|
| $a^1a^1$ (101) ($\bar{1}$01) .................. | F | * 65°20′ |
| $e^1e^1$ (011) (0$\bar{1}$1) .................. | 67° 4′ | 67 50 (app.) |
| $mm$ (110) (1$\bar{1}$0) .................. | F | * 91 54 |
| $ma^1$ (110) (101) .................. | 127 14 | 127 14 |
| $me^1$ (110) (011) .................. | 125 25 | 125 11 |

A l'ébullition, l'eau de chlore transforme ce sel en chlorure double nitrosé.

## IODURE DE RUTHÉNIUM NITROSÉ ET IODURE D'AMMONIUM.

$Ru.AzO.I^3,2\,AzH^4I$.

Le mode de préparation est identique à celui du composé potassique.

Cristaux noirs avec reflets métalliques, très imparfaits; paraissent isomorphes du sel précédent.

### IODURE DE RUTHÉNIUM NITROSÉ ET IODURE D'ARGENT AMMONIACAL (?).

Lorsqu'on traite par une solution ammoniacale de chlorure ou de bromure d'argent une solution d'iodoruthénate nitrosé alcalin, on obtient un précipité rouge brun qui se décompose en quelques minutes en laissant un précipité d'iodure d'argent. Il se forme probablement, comme précédemment, le sel d'argent ammoniacal, mais ce sel est plus rapidement décomposé par l'eau (Brizard).

## HYDRATE DE RUTHÉNIUM NITROSÉ.

$Ru.AzO(OH)^3$.

(D'après Claus : *Bioxyde hydraté*, $Ru(OH)^4 + 3H^2O$.)

#### PRÉPARATION.

1° Le sulfure de ruthénium précipité, oxydé par l'acide azotique, est transformé en sulfate rouge (sulfate de bioxyde, d'après Claus). Les alcalis précipitent de la dissolution de ce sulfate un oxyde brun gélatineux; mais la précipitation n'a lieu que si l'on chauffe la liqueur et si on la concentre par évaporation; une grande partie de l'hydrate reste néanmoins en dissolution.

2° Les dissolutions rouges du chlorure nitrosé ou des chlorures doubles alcalins du ruthénium nitrosé (tétrachlorure et chlororuthénate de Claus) ne sont pas précipitées à froid par les alcalis ou par les carbonates alcalins; les liqueurs brunissent légèrement; mais, si on les porte à l'ébullition, après les avoir additionnées d'une quantité d'alcali capable de saturer trois atomes de chlore, elles se troublent et laissent déposer un précipité gélatineux, brun clair. La liqueur surnageante est sensiblement neutre; le précipité, lavé à l'eau bouillante et séché sur des plaques poreuses, se concrète en une masse noire à l'éclat vitreux, dont la poussière est brune (A. Joly).

#### PROPRIÉTÉS.

L'hydrate de ruthénium nitrosé se dissout facilement dans les acides étendus en donnant des liqueurs d'un jaune clair, qui rougissent peu à peu lorsqu'on les concentre par la chaleur et se transforment en sels rouges (sels de ruthénium nitrosé).

La potasse, la soude, les carbonates alcalins employés en excès dissolvent l'hydrate et forment des liqueurs brunes, qui laissent de nouveau précipiter cet hydrate par l'action ménagée des acides.

Chauffé à 360° (vapeur de mercure), dans le vide ou dans un courant de gaz carbonique, l'hydrate de ruthénium nitrosé subit une décomposition lente et le résidu est l'oxyde noir graphitoïde $Ru^4O^9$. Si l'on néglige l'eau d'hydratation, on a :

$$2Ru^2(AzO)^2O^3 = Ru^4O^9 + AzO + 3Az.$$

A 440° (vapeur de soufre) et au-dessus, la décomposition devient explosive, la matière est portée à l'incandescence et tout l'azote est brusquement dégagé (azote, bioxyde d'azote, un peu de vapeurs nitreuses); le résidu fixe est du bioxyde de ruthénium bleu indigo :

$$Ru^2(AzO)^2O^3 = 2RuO^2 + AzO + Az.$$

La transformation brusque, au-dessus de 300°, de l'hydrate en bioxyde anhydre, observée par Claus, avait fait considérer le corps examiné ici comme un bioxyde hydraté.

Chauffé dans l'hydrogène, à une température qui n'atteint certainement pas 100°, l'oxyde de ruthénium nitrosé est réduit brusquement avec incandescence; du gaz ammoniac se dégage.

COMPOSITION.

Il est difficile de fixer l'état d'hydratation du précipité séché sur des plaques poreuses, à l'air libre ou même dans le vide.

La composition de la matière séchée à la température de 150° est intermédiaire entre

$$Ru^2(AzO)^2O^3 + 2H^2O.$$

et

$$Ru^2(AzO)^2O^3 + 3H^2O.$$

| | |
|---|---|
| $n H^2O$ : Trouvé | 12,96 |
| $n = 3$ : Calculé | 14,80 |
| $n = 2$ : Calculé | 10,80 |

On a donc, soit l'hydrate normal :

$$Ru.AzO(OH)^3,$$

soit un anhydride :

$$2[Ru.AzO(OH)^3] - H^2O = \begin{array}{l} OH \\ | \\ Ru.AzO - OH \\ \quad\quad\quad \rangle O \\ Ru.AzO - OH \\ | \\ OH \end{array}$$

*Composition de la substance, abstraction faite de l'eau.*

| | | Calculé. | Trouvé. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 2Ru.......... | 202,8 | 65,26 | 65,09 | 64,66 | 64,60 |
| 2Az.......... | 28,0 | 9,00 | 9,10 | » | » |
| 5O........... | 40,0 | 25,74 | » | » | » |
| | 270,8 | 100,00 | | | |

Le résidu de bioxyde que l'on obtient en décomposant par la chaleur devrait être :

85,84 pour 100.

On a trouvé :

85,55 pour 100.
85,78 —
85,78 —

## SELS DE RUTHÉNIUM NITROSÉ.

Les acides minéraux et organiques, tels que les acides sulfurique, azotique, acétique, formique, oxalique, dissolvent l'hydrate de ruthénium nitrosé. Concentrées par la chaleur, les dissolutions prennent la couleur rouge violacé caractéristique des combinaisons nitrosées. Mais par évaporation à sec, soit par la chaleur, soit dans le vide sec, on n'obtient que des masses gommeuses ou solides sans forme distincte.

La potasse donne dans ces dissolutions portées à 100° un précipité brun soluble dans un excès d'alcali, identique à l'hydrate nitrosé; lorsqu'on le dissout de nouveau dans l'acide chlorhydrique, et qu'on ajoute du chlorure de potassium ou du chlorure d'ammonium, on obtient les cristaux caractéristiques des chlorures doubles.

C'est très vraisemblablement un sulfate nitrosé que Claus avait décrit comme sulfate de bioxyde : $RuO^2,2SO^3$. Ce sel était obtenu par les réactions suivantes.

Le précipité noir de sulfure, qui se forme quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la dissolntion du sesquichlorure, est chauffé avec de l'acide azotique. La liqueur jaune ainsi obtenue, évaporée à sec, laisse un résidu amorphe d'un jaune brun qui, pulvérisé, ressemble à de l'or mussif.

Il est déliquescent et facilement soluble dans l'eau. Les alcalis ne donnent tout d'abord dans cette liqueur aucun précipité; mais, en la chauffant, elle se trouble et laisse déposer l'hydrate de bioxyde (*hydrate de ruthénium nitrosé*). Calciné, le sel laisse un résidu de bioxyde (Claus, *Ann. Chem. und Pharm.*, t. LIX, p. 246).

## COMBINAISONS AMMONIACALES DU RUTHÉNIUM NITROSÉ.

Claus a décrit un certain nombre de combinaisons ammoniacales qu'il dérivait d'un bichlorure $RuCl^2$ dont l'existence ne peut être admise.

II. *Composés du ruthéndiammonium.* — Les principaux corps décrits par Claus sont :

Chlorure........ $Ru \begin{array}{l} \diagup AzH^3 - AzH^3 - Cl \\ \diagdown AzH^3 - AzH^3 - Cl \end{array} + 3H^2O$

Hydrate........ $Ru \begin{array}{l} \diagup AzH^3 - AzH^3 - OH \\ \diagdown AzH^3 - AzH^3 - OH \end{array}$

Sulfate......... $Ru \begin{array}{l} \diagup AzH^3 - AzH^3 \diagdown \\ \diagdown AzH^3 - AzH^3 \diagup \end{array} SO^4 + 4H^2O$

Azotate......... $Ru \begin{array}{l} \diagup AzH^3 - AzH^3 - AzO^3 \\ \diagdown AzH^3 - AzH^3 - AzO^3 \end{array} + 2H^2O$

II. *Composés du ruthénammonium.* — Cette série n'était représentée que par un seul composé, mal défini d'ailleurs :

Hydrate........ $Ru \begin{array}{l} \diagup AzH^3 - OH \\ \diagdown AzH^3 - OH \end{array} + 4H^2O$

Dans toutes ces combinaisons, le ruthénium était divalent.

Ces combinaisons ont en réalité une constitution toute différente. Comme il a été dit plus haut, le tétrachlorure $RuCl^4$ dont Claus admettait l'existence est un chlorure de ruthénium nitrosé $Ru.AzO.Cl^3$, et les composés ammoniacaux qui en dérivent sont des combinaisons ammoniacales du *ruthénium nitrosé :* c'est, ainsi groupées, qu'elles seront étudiées (A. Joly).

I. — Les combinaisons ammoniacales décrites par Claus comme combinaisons du *ruthéndiammonium* et celles qui ont été préparées par A. Joly en prenant comme point de départ le chlorure rouge ou *trichlorure de ruthénium nitrosé* (tétrachlorure de Claus) contiennent toutes le radical AzO et quatre radicaux $AzH^3$ ; ce sont des combinaisons du *ruthénnitrosodiammonium.* Elles forment deux séries :

1° Les combinaisons de la *première série* contiennent un groupe OH (**composés hydroxylés**) :

Chlorure... $OH - Ru.AzO \begin{array}{l} \diagup AzH^3 - AzH^3 - Cl. \\ \diagdown AzH^3 - AzH^3 - Cl. \end{array}$

Le bromure et l'iodure ont même constitution.

$$\text{Hydrate.... } OH - Ru.AzO \begin{cases} AzH^3 - AzH^3 - OH \\ AzH^3 - AzH^3 - OH \end{cases}$$

$$\text{Sulfate.... } OH - Ru.AzO \begin{cases} AzH^3 - AzH^3 \\ AzH^3 - AzH^3 \end{cases} SO^4$$

$$\text{Azotate... } OH - Ru.AzO \begin{cases} AzH^3 - AzH^3 - AzO^3 \\ AzH^3 - AzH^3 - AzO^3 \end{cases}$$

Aux termes de cette série correspond un *chloroplatinate* :

$$OH - Ru.AzO \begin{cases} AzH^3 - AzH^3 - Cl = Cl \\ AzH^3 - AzH^3 - Cl = Cl \end{cases} Pt \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}$$

2° Dans la *deuxième série* (**composés symétriques**), le groupe OH a disparu et est remplacé par un atome de Cl, Br, I ou par un radical oxygéné monovalent :

$$\text{Chlorure... } Cl - Ru.AzO \begin{cases} AzH^3 - AzH^3 - Cl \\ AzH^3 - AzH^3 - Cl \end{cases}$$

Le bromure et l'iodure sont identiques.

$$\text{Azotate.... } AzO^3 - Ru.AzO \begin{cases} AzH^3 - AzH^3 - AzO^3 \\ AzH^3 - AzH^3 - AzO^3 \end{cases}$$

$$\text{Sulfate.... } SO^4 \begin{cases} Ru.AzO \begin{cases} AzH^3 - AzH^3 \\ AzH^3 - AzH^3 \end{cases} SO^4 \\ Ru.AzO \begin{cases} AzH^3 - AzH^3 \\ AzH^3 - AzH^3 \end{cases} SO^4 \end{cases}$$

Le *chloroplatinate* correspondant est :

$$Cl - Ru.AzO \begin{cases} AzH^3 - AzH^3 - Cl = Cl \\ AzH^3 - AzH^3 - Cl = Cl \end{cases} Pt \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}$$

3° A ces composés de la deuxième série viennent s'ajouter des corps dont la composition brute ne diffère que par l'addition d'une molécule d'eau, mais qui, plus exactement, peuvent être envisagés comme des produits d'addition d'une molécule de chacun de ceux de la première série avec une molécule d'acide. Tel est le chlorhydrate :

$$HCl, OH - Ru.AzO \begin{cases} AzH^3 - AzH^3 - Cl \\ AzH^3 - AzH^3 - Cl \end{cases}$$

dont le chloroplatinate est identique à celui que l'on obtient avec les composés de la première série (A. Joly).

Les composés chlorés, bromés et iodés de la première et de la seconde série sont susceptibles de perdre, par double décomposition avec les sels d'argent,

la totalité du chlore, du brome et de l'iode, contrairement à ce qui se passe pour certaines séries de composés ammoniacaux du rhodium ou des métaux du groupe du fer.

II. — L'*hydrate de ruthénammonium* de Claus devient alors nécessairement un *hydrate de ruthénnitrosammonium* :

$$OH - Ru.AzO \begin{cases} AzH^3 - OH \\ AzH^3 - OH \end{cases}$$

Les composés de ce groupe sont d'ailleurs mal définis (A. Joly).

## COMPOSÉS DU RUTHÉNNITROSODIAMMONIUM.

PREMIÈRE SÉRIE. — COMPOSÉS HYDROXYLÉS.

### OXYDICHLORURE DE RUTHÉNNITROSODIAMMONIUM.

$Ru.AzO.OH(AzH^3)^4Cl^2$.

(*Formule de Claus :* $RuCl^2(AzH^3)^4 + 3H^2O$.)

PRÉPARATION.

On ajoute une dissolution concentrée d'ammoniaque à la dissolution également concentrée soit du chlorure nitrosé, soit du sel double ammonique ou potassique. On n'observe la formation d'aucun précipité et la liqueur reste d'un rouge violacé. Si l'on élève la température, on voit peu à peu la couleur de la liqueur passer au jaune clair et si, à ce moment, on laisse refroidir, des cristaux jaune orangé se déposent. Ceux-ci sont purifiés par de nouvelles cristallisations dans de l'eau légèrement ammoniacale. L'eau mère contient encore du chlorure ammoniacal. On l'évapore à sec, et le résidu, qui renferme de grandes quantités de chlorure d'ammonium, ou, si l'on a pris comme point de départ le chlorure double potassique, du chlorure de potassium, est repris par une petite quantité d'eau froide, pour isoler le chlorure ammoniacal, que l'on fait cristalliser de nouveau.

Claus prenait les proportions suivantes : 16 grammes de chlorure rouge ammonique, 250 grammes d'eau, 500 centimètres cubes d'une solution ammoniacale de densité 0,90 et 16 grammes de carbonate d'ammonium. On peut supprimer le carbonate d'ammonium et s'écarter beaucoup des proportions indiquées. Il faut éviter cependant d'employer un volume de liquide trop considérable, car il reste alors trop de chlorure ammoniacal dans la liqueur refroidie et la concentration par la chaleur est accompagnée d'une décomposition partielle : le liquide brunit et les cristaux qui se déposent sont teintés de brun.

La réaction qui donne naissance à l'oxydichlorure ammoniacal peut être formulée :

$$Ru.AzO.Cl^3 + 5AzH^3 + H^2O = Ru.AzO.OH.Cl^2(AzH^3)^4 + AzH^4Cl;$$

elle n'est accompagnée d'aucun dégagement gazeux, comme le montre l'équation ci-dessus. Il ne pourrait en être ainsi avec la constitution admise par Claus :

$$3RuCl^4 + 20AzH^3 = 3RuCl^2(AzH^3)^4 + 2Az + 6AzH^4Cl.$$

### PROPRIÉTÉS.

Les petits cristaux sont d'un beau jaune d'or ; les cristaux plus volumineux sont jaune orangé ; leur poussière est jaune clair.

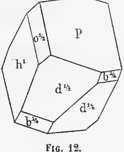



Fig. 12.

Prismes clinorhombiques (fig. 12) :

$$a:b:c::1{,}5565:1:1{,}4647.$$

$$ph^1 = 78^\circ\,45'.$$

| | | Calculé. | Observé. |
|---|---|---|---|
| $ph^1$ | (001) (100) | 101°15′ | 101° 4′ |
| $po^{1/2}$ | (001) (201) | 126 32 | 126 40 |
| $pd^{1/4}$ | (001) (221) | 111 49 | 111 47 |
| $d^{1/4}b^{1/4}$ | $(221)\,(22\bar{1})$ | F | 147 41 |
| $b^{1/4}p$ | $(22\bar{1})\,(00\bar{1})$ | 100 30 | 100 52 (app. |
| $h^1b^{1/4}$ | $(100)\,(22\bar{1})$ | 119 3 | 118 56 |
| $h^1d^{1/4}$ | (100) (221) | 124 23 | 124 24 |
| $b^{1/4}d^{1/4}$ | $(22\bar{1})\,(\bar{2}2\bar{1})$ | 112 34 | 116 39 |
| $b^{1/4}b^{1/4}$ | $(22\bar{1})\,(\bar{2}21)$ | F | 111 38 |
| $d^{1/4}d^{1/4}$ | $(221)\,(\bar{2}\bar{2}1)$ | F | 102 43 |

Faces : $p$, $h^1$ (le plus souvent courbes), $b^{1/4}$, $d^{1/4}$, $o^{1/2}$ très rare.

(H. Dufet, *Bull. Soc. min.*, t. XII, p. 466, 1889.)

Chauffé à l'étuve à 120°, le sel ne subit aucune perte. Calciné, il se décompose brusquement ; de l'eau, du chlorure d'ammonium et de l'ammoniaque se dégagent, et il reste un résidu volumineux de ruthénium métallique. La potasse, la soude employées en dissolution concentrée déplacent l'ammoniaque sous l'action de la chaleur et donnent une liqueur brune, identique à celle que l'on obtient lorsqu'on ajoute un excès de la dissolution alcaline à la solution du chlorure nitrosé. Il suffit d'ajouter un petit excès d'acide chlorhydrique et d'évaporer à sec, ponr obtenir de nouveau le chlorure nitrosé.

Peu soluble dans l'eau froide, le chlorure ammoniacal est plus soluble dans l'eau bouillante, d'où il cristallise sans avoir subi d'altération. Cependant, si l'on soumet la dissolution étendue à une ébullition prolongée, elle prend une teinte brune et le sel qu'elle laisse déposer est brun ou noir. Lorsqu'on concentre par la chaleur, en les maintenant fortement ammoniacales, les liqueurs qui ont déjà déposé du chlorure ammoniacal cristallisé, et qui contiennent nécessairement un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, celles-ci deviennent rouge groseille. Elles tiennent alors en dissolution une petite quantité de l'oxychlorure ammoniacal non nitrosé (*rouge de ruthénium*), dont le pouvoir colorant est d'une remarquable intensité. Il y a donc eu, peu à peu, au contact de l'eau ammoniacale, et l'oxygène de l'air intervenant, destruction du composé nitrosé :

$$2\,Ru.AzO.OH.Cl^2 = Ru^2(OH)^2Cl^4 + AzO.$$

$$2\,AzO + 3\,O + 2\,AzH^3 + H^2O = 2\,[AzO^3(AzH^4)].$$

L'oxydichlorure de ruthénnitrosodiammonium est insoluble dans l'alcool.

L'*acide chloroplatinique* donne avec la dissolution du chlorure ammoniacal un précipité jaune cristallin très dense de chloroplatinate :

$$Ru.AzO.OH.(AzH^3)^4Cl^2,PtCl^4.$$

L'*acide picrique* forme un précipité jaune cristallin.

L'*acide tartrique* ne précipite pas les dissolutions étendues ; par concentration, il donne un tartrate acide cristallisé.

Avec le *chlorure mercurique*, on a un précipité cristallin jaune clair, très peu soluble dans l'eau,

$$Ru.AzO.OH.(AzH^3)^4Cl^2,HgCl^2.$$

Calculé : Ru = 12,33 ; Trouvé : 12,30.

L'*oxyde d'argent*, les *sels d'argent* réagissent comme sur un sel ammoniacal. Le précipité de chlorure d'argent est d'un blanc parfait ; il n'entraîne pas trace de ruthénium comme cela aurait lieu si l'on faisait réagir les composés de l'argent sur le chlorure nitrosé ou sur le sesquichlorure.

COMPOSITION.

| | | Calculé. | Trouvé. I | | Trouvé. II | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ru | 101,4 | 35,30 | 35,31 | 35,41 | 35,75 | 35,60 |
| AzO | 30,0 | 10,44 | » | » | » | » |
| OH | 17,0 | 5,91 | » | » | » | » |
| $Cl^2$ | 71,0 | 24,69 | 24,37 | » | 24,00 | 24,00 |
| $4AzH^3$ | 68,0 | 23,66 | 23,60 | » | 22,22 | 22,08 |
| | 287,4 | 100,00 | | | | |
| 5,0 Az | 70,0 | 24,35 | 24,68 | 24,78 | | |
| $0,5 H^2O$ | 117,0 | 40,69 | 40,64 | » | | |

I. A. Joly.
II. Claus.

## CHLORHYDRATE D'OXYDICHLORURE DE RUTHÉNNITROSODIAMMONIUM.

$Ru.AzO.OH.(AzH^3)^4Cl^2,HCl$.

PRÉPARATION.

La liqueur d'où l'on a séparé le trichlorure ammoniacal (voy. ci-après, *deuxième série*) est rouge comme une dissolution de bichromate de potassium. Elle laisse déposer par évaporation spontanée de longs prismes qui sont rouges ou jaune orangé, suivant leur épaisseur (A. Joly).

PROPRIÉTÉS.

Très soluble dans l'eau froide, ce composé se distingue immédiatement du trichlorure formé simultanément, en ce que sa dissolution est fortement acide vis-à-vis de tous les réactifs colorés.

Chauffés à l'étuve, les cristaux perdent de l'eau et de l'acide chlorhydrique et se transforment partiellement en trichlorure ammoniacal. La dissolution ne peut être concentrée par la chaleur sans donner un précipité cristallin de ce trichlorure; la transformation est totale lorsqu'on évapore lentement à sec.

Additionnée de chlorure platinique, la dissolution donne un précipité qui correspond à la formule : $Ru.AzO.OH.(AzH^3)^4Cl^2,PtCl^4$.

Longs prismes rouges ou jaune orangé, appartenant au système clinorhombique, allongés suivant les faces $m$ du prisme et terminés seulement à une

extrémité. Les faces qui servent à déterminer le cristal sont extrêmement petites ; ce sont les faces $p$, $a^1$, $e^2$, $d^1$ ; la zone du prisme présente les faces $m$, $h^1$, $g^3$ (fig. 13).

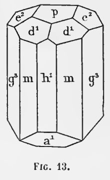



Fig. 13.

*Prismes clinorhombiques* de 106° 14′ (H. Dufet, *Bull. Soc. min.*, t. XIV, p. 206).

$$a : b : c :: 0,76146 : 1 : 0,88040.$$

$$\beta = 80^\circ 12'.$$

| | | Calculé. | Mesuré. |
|---|---|---|---|
| $pa^1$ | (001) $(10\bar{1})$ | F | *125° 11′ |
| $ph^1$ | (001) (100) | F | * 99 48 |
| $ah^1$ | $(\bar{1}01)$ (100) | 135° 1′ | 134 48 |
| $pe^2$ | (001) (012) | F | 156 33 |
| $pm$ | (001) (110) | 97 49 5″ | 97 50 |
| $pd^1$ | (001) (112) | 146 54 | 146 56 |
| $mm$ | (100) $(1\bar{1}0)$ | 106 14 | » |
| $g^3g^3$ | (120) $(\bar{1}20)$ | 112 39 | 112 31 (app.) |
| $h^1d^1$ | (100) (112) | 124 48 | 124 41 |
| $h^1e^2$ | (100) (012) | 99 0 | 98 59 |
| $d^1d^1$ | (112) $(1\bar{1}2)$ | 141 22 | 141 7 (app.) |

## COMPOSITION.

La formule brute du composé ne diffère de celle du trichlorure de ruthénnitrosodiammonium qu'en ce qu'elle contient en plus $H^2O$. On pourrait l'envisager comme un hydrate de trichlorure, mais les réactions énumérées ci-dessus s'accordent mieux avec la formule d'un chlorhydrate d'oxydichlorure :

$$HCl.OH - Ru.AzO = (AzH^3)^4Cl^2.$$

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| Ru.................. | 101,4 | 31,30 | 31,24 |
| AzO.................. | 30,0 | 9,27 | » |
| 3Cl.................. | 106,5 | 32,88 | 32,00 |
| $4AzH^3$.................. | 68,0 | 20,99 | » |
| $H^2O$.................. | 18,0 | 5,56 | » |
| | 323,9 | 100,00 | |

On a observé, lorsque la cristallisation s'effectuait lentement à froid, la formation d'un hydrate en petits cristaux prismatiques de couleur orange :

$$Ru.AzO.OH.Cl^2(AzH^3)^4,HCl + H^2O.$$

| | Calculé. | Trouvé. | |
|---|---|---|---|
| Ru.................. | 29,65 | 29,69 | 29,80 |
| 3 Cl.................. | 31,14 | 31,41 | 31,00 |

## OXYDIBROMURE DE RUTHÉNNITROSODIAMMONIUM.

$$Ru.AzO.OH.(AzH^3)^4Br^2.$$

Le bromure se prépare exactement comme le chlorure; il est beaucoup moins soluble dans l'eau froide que celui-ci.

Les cristaux sont jaunes ou jaune orangé. Ce sont des prismes clinorhombiques (fig. 14), isomorphe avec le chlorure (H. Dufet, *Bull. Soc. min.*, t. XII, p. 466, 1889).

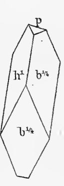



Fig. 14.

Faces : $h^1$ (dominant), $p$, $b^{1/4}$.

| | |
|---|---|
| $h^1b^{1/4}$............. | 118°33′ |
| $b^{1/4}b^{1/4}$............ | 111 56 |
| $pb^{1/4}$............. | 101 25 |

Après réduction par l'hydrogène, il reste :

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| Ru................ | 26,94 | 25,95 |

## OXYDIIODURE DE RUTHÉNNITROSODIAMMONIUM.

$Ru.AzO.OH(AzH^3)^4.I^2$.

Le composé iodé est en tous points comparable au composé chloré et au composé bromé : même mode de formation, mêmes propriétés générales ; il est encore moins soluble dans l'eau froide que le bromure.

Il est isomorphe avec le chlorure et avec le bromure (H. Dufet, *loc. cit.*).

Faces : $h^1$, $b^{1/4}$, $p$ très réduit ; les cristaux ressemblent à des rhomboèdres très aigus.

| | |
|---|---|
| $h^1\ b^{1/4}$ | 118° 26′ |
| $b^{1/4}\ b^{1/4}$ | 112 18 |

La réduction par l'hydrogène laisse :

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| Ru................ | 21,56 | 21,70 |

## CHLOROPLATINATE D'OXYDICHLORURE DE RUTHÉNNITROSODIAMMONIUM.

$Ru.AzO.OH.(AzH^3)^4Cl^2,PtCl^4$.

(*Formule de Claus :* $RuCl^2(AzH^3)^4,PtCl^4$.)

Précipité jaune orangé, cristallin, très dense, obtenu en ajoutant l'acide chloroplatinique à la dissolution de l'oxydichlorure ; extrêmement peu soluble dans l'eau froide.

| | | | Calculé. | Trouvé. I | Trouvé. II | Trouvé. III |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ru........ | 101,4 | 47,39 (Ru + Pt) | 16,27 | 17,55 | 47,86 (Ru + Pt) | 47,39 |
| Pt........ | 194,0 | | 31,12 | 34,03 | | |
| AzO....... | 30,0 | | 4,81 | » | » | » |
| OH....... | 17,0 | | 2,73 | » | » | » |
| 6Cl........ | 213,0 | | 34,17 | 36,30 | » | » |
| $4AzH^3$..... | 68,0 | | 10,90 | » | » | » |
| | 623,4 | | 100,00 | | | |
| 5Az........ | 70,0 | | 11,23 | » | 11,58 | » |
| 13H........ | 13,0 | | 2,09 | » | 2,24 | » |

I. Analyse par Claus.
II. Analyse par A. Joly.

## AZOTATE DE RUTHÉNNITROSODIAMMONIUM.

$Ru.AzO.OH(AzH^3)^4(AzO^3)^2$.

(*Formule de Claus :* $Ru(AzO^3)^2(AzH^3)^4 + 2H^2O$.)

### PRÉPARATION.

1° Il suffit d'ajouter à la dissolution étendue et chaude de l'oxydichlorure ammoniacal un excès d'acide azotique pour obtenir, par le refroidissement, des cristaux d'azotate ; le précipité cristallin est redissous dans l'eau ammoniacale chaude et purifié par cristallisation (A. Joly).

2° Par double décomposition entre l'oxydichlorure ammoniacal et le nitrate d'argent : une molécule du premier pour deux molécules du second, la précipitation du chlore à l'état de chlorure d'argent est intégrale.

### PROPRIÉTÉS.

Très peu soluble dans l'eau froide, presque insoluble dans l'acide azotique concentré et froid ; insoluble dans l'alcool.

Il se présente sous forme de trémies d'apparence rhomboédrique ou de cristaux fibreux, jaune d'or ou jaune orangé suivant les dimensions des cristaux.

Prismes clinorhombiques (H. Dufet, *Bull. Soc. min.*, t. XII, p. 466).

$a : b : c :: 1,41492 : 1 : 1,37734.$

Faces : $p$, $m$ dominants, $d^{1/2}$, $a^{1/2}$.

$\beta = 68°18'$.

| | Mesuré. | Calculé. |
|---|---|---|
| $pm$ | 102°56′ | F |
| $pd^{1/2}$ | 130 57 | F |
| $md^{1/2}$ | 152 0 | 151°59′ |
| $mm$ | 74 31 | F |
| $d^{1/2}d^{1/2}$ | 103 53 | 103 50 |
| $pa^{1/2}$ | 98 47 | 98 48 |
| $ma^{1/2}$ | 121 24 | 121 26 |

Le sel ne subit aucune perte de poids dans l'étuve à 110°-120°. Chauffé au rouge sombre, il détone avec une flamme rouge fuligineuse en projetant du ruthénium partiellement oxydé et extrêmement divisé.

COMPOSITION.

La composition de ce sel, telle qu'elle a été formulée par Claus, n'est pas admissible. Le sel est anhydre; il ne dégage de l'eau qu'au moment où il se décompose totalement; il contient sept atomes d'azote et non six.

| | | Calculé. | Trouvé. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I | I | II |
| Ru........ | 101,4 | 29,77 | 31,40 | 31,8 | 30,18 |
| AzO....... | 30,0 | 8,81 | » | » | » |
| OH........ | 17,0 | 4,99 | » | » | » |
| $Az^2O^5$..... | 108,0 | 31,74 | 33,05 | 32,9 | » |
| O......... | 16,0 | 4,70 | » | » | » |
| 4 $AzH^3$...... | 68,0 | 19,99 | 20,50 | » | 19,90 |
| | 340,4 | 100,00 | | | |

I. Analyse par Claus.
II. Analyse par A. Joly.

Le dosage de l'azote total a donné (A. Joly):

| | | Calculé. | | | Trouvé. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 7Az.... | 98,0 | 28,79 p. 100 | » | » | 29,04 | 29,05 |

Le dosage du ruthénium par réduction dans l'hydrogène est très imparfait; la matière déflagre et projette une poussière de ruthénium oxydé qu'il est impossible de réunir.

## SULFATE DE RUTHENNITROSODIAMMONIUM.

Ru.AzO.OH.$(AzH^3)^4SO^4 + H^2O$.

*(Formule de Claus :* Ru.$(AzH^3)^4SO^4 + 4H^2O$.)

PRÉPARATION.

On l'obtient par double décomposition entre l'oxydichlorure dissous et le sulfate d'argent; la précipitation du chlore est complète. On concentre par la chaleur ou dans le vide sec.

### PROPRIÉTÉS.

Beaucoup plus soluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude que les sels précédents ; insoluble dans l'alcool.

La dissolution est jaune ; par évaporation spontanée, elle laisse déposer de gros cristaux jaunes ou jaune orangé qui s'effleurissent à l'air en donnant une poussière jaune d'or (A. Joly).

Il cristallise dans le système triclinique (H. Dufet, *Bull. Soc. min.*, t. XII, p. 466).

Faces dominantes (fig. 15) : $p$, $m$, $t$, $h^1$.
$d^1, b^1, a^{1/2}, s = (31\bar{2})$.
$a^1$ (rare).

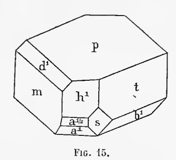



Fig. 15.

$a : b : c :: 1{,}63014 : 1 : 1{,}28274.$

Angles plans des axes: $bc = 110°12'$, $ca = 114\ 4$, $ab = 83\ 33$

Angles dièdres des axes: $a(pg') = 109°16'$, $b(ph') = 113\ 19$, $c(h'g') = 91\ 54$

| | | Calculé. | Mesuré. |
|---|---|---|---|
| $ph^1$ | $(001)(100)$ | 113°19′ | 113°18′ |
| $h^1a^{1/2}$ | $(100)(20\bar{1})$ | Fond. | *140 10 |
| $a^{1/2}p$ | $(20\bar{1})(00\bar{1})$ | Fond. | *106 31 |
| $pa^1$ | $(00\bar{1})(10\bar{1})$ | 135 41 | 135 40 |
| $a'a^{1/2}$ | $(10\bar{1})(20\bar{1})$ | 150 50 | 150 51 |
| $mt$ | $(1\bar{1}0)(110)$ | Fond. | * 63 31 |
| $mh^1$ | $(1\bar{1}0)(100)$ | 107 49 | 107 49 |
| $h^1t$ | $(100)(110)$ | Fond. | *135 42 |
| $pm$ | $(001)(1\bar{1}0)$ | Fond. | * 85 27 |
| $pd^1$ | $(001)(1\bar{1}2)$ | 148 36 | 148 37 |
| $d^1m$ | $(1\bar{1}2)(1\bar{1}0)$ | 116 51 | 116 51 |
| $pt$ | $(001)(110)$ | 115 29 | 115 28 |
| $pb^1$ | $(00\bar{1})(112)$ | 132 28 | 132 28 |
| $b^1t$ | $(112)(110)$ | 112 3 | 112 3 |
| $d^1h^1$ | $(1\bar{1}2)(100)$ | 120°56′30″ | 120°54′ |
| $h^1b^1$ | $(100)(11\bar{2})$ | 100 17 | 100 18 30″ |
| $d^1b^1$ | $(1\bar{1}2)(\overline{11}2)$ | 138 46 30 | 138 47 |
| $h^1s$ | $(100)(31\bar{2})$ | 133 54 | 133 54 |
| $sb^1$ | $(31\bar{2})(11\bar{2})$ | 146 23 | 146 24 30 |
| $ma^{1/2}$ | $(1\bar{1}0)(20\bar{1})$ | 112 1 | 112 2 30 |
| $a^{1/2}s$ | $(20\bar{1})(31\bar{2})$ | 155 59 | 156 0 |
| $ma^1$ | $(1\bar{1}0)(10\bar{1})$ | 108 16 | 108 16 |
| $a^1b^1$ | $(10\bar{1})(11\bar{2})$ | 145 18 | 145 20 |
| $b'm$ | $(11\bar{2})(\bar{1}10)$ | 106 26 | 106 25 |
| $td^1$ | $(110)(\bar{1}1\bar{2})$ | 81 15 | 81 13 |
| $ts$ | $(110)(31\bar{2})$ | 132 40 | 132 41 |
| $ps$ | $(001)(31\bar{2})$ | 105 46 | 105 49 |

COMPOSITION.

1° **Sel hydraté**. — Le sel perd son eau de cristallisation à 100°-110° (A. Joly).

| | | Calculé. | Trouvé. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I | I | II | II |
| Ru | 101,4 | 30,69 | 30,23 | 30,77 | » | » |
| AzO | 30,0 | 9,08 | » | » | » | » |
| OH | 17,0 | 5,15 | » | » | » | » |
| $SO^3$ | 80,0 | 24,21 | 23,12 | 23,65 | » | » |
| O | 16,0 | 4,84 | » | » | » | » |
| $H^2O$ | 18,0 | 5,45 | » | » | 5,53 | 5,63 |
| $4AzH^3$ | 68,0 | 20,58 | » | » | » | » |
| | 330,4 | 100,00 | | | | |

I. Analyses par Claus.
II. Analyses par A. Joly (sel très légèrement effleuri).

2° **Sel anhydre, desséché** à 100°-110°.

| | | Calculé. | Trouvé (A. Joly). |
|---|---|---|---|
| Ru | 101,4 | 32,46 | 32,42 |
| AzO | 30,0 | 9,60 | » |
| OH | 17,0 | 5,44 | » |
| $SO^3$ | 80,0 | 25,61 | 25,67 |
| O | 16,0 | 5,12 | » |
| $4\ AzH^3$ | 68,0 | 21,77 | 21,66 |
| | 312,4 | 100,00 | |

## CARBONATE DE RUTHÉNNITROSODIAMMONIUM.

$Ru.AzO.OH.(AzH^3)^4CO^3 + 2H^2O$.

(*Formule de Claus :* $RuCO^3(AzH^3)^4 + 5\ H^2O$.)

PRÉPARATION.

On ajoute à la dissolution chaude du chlorure assez de carbonate d'argent humide pour que le chlore soit complètement éliminé, puis on sature la liqueur de gaz carbonique. Le sel cristallise par évaporation spontanée.

PROPRIÉTÉS.

Cristaux jaunes, très solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool Claus). La réaction de la dissolution est fortement alcaline.

COMPOSITION.

| | | Calculé. | Trouvé (Claus). | |
|---|---|---|---|---|
| Ru........ | 101,4 | 32,47 | 32,00 | 32,28 |
| AzO....... | 30,0 | 9,60 | » | » |
| OH....... | 17,0 | 5,45 | » | » |
| $CO^2$....... | 44,0 | 14,08 | 12,80 | 13,36 |
| O......... | 16,0 | 5,12 | » | » |
| $2H^2O$ ...... | 36,0 | 11,52 | » | » |
| $4AzH^3$...... | 68,0 | 21,76 | » | » |
| | 312,4 | 100,00 | | |

## HYDRATE DE RUTHÉNNITROSODIAMMONIUM.

$Ru.AzO.(OH)^3(AzH^3)^4 + Aq.$

(*Formule de Claus :* $Ru(OH)^2(AzH^3)^4 + Aq.$)

PRÉPARATION.

Cet hydrate n'a été obtenu qu'en dissolution. L'oxyde d'argent humide élimine de la dissolution de l'oxychlorure diammoniacal la totalité du chlore qu'elle contient. On a ainsi, après séparation du chlorure d'argent, une liqueur jaune qui ne peut être concentrée sans perdre de l'ammoniaque.

PROPRIÉTÉS.

La dissolution de l'hydrate possède les propriétés des alcalis les plus énergiques ; elle absorbe l'acide carbonique de l'atmosphère et forme un carbonate soluble à réaction basique. Elle déplace l'ammoniaque des sels ammoniacaux, précipite un grand nombre d'hydrates métalliques de leurs dissolutions salines et est susceptible de redissoudre deux de ces hydrates qui sont solubles dans la potasse ou la soude, tel est l'hydrate d'aluminium ; par contre elle ne redissout pas ceux qui sont insolubles dans ces alcalis, mais solubles dans l'ammoniaque, tels que l'hydrate de cuivre et l'hydrate d'argent, ce qui montre bien que les réactions alcalines sont dues à la base métallique et non à l'ammoniaque que sa décomposition lente mettrait en liberté.

En présence de la glucose, la base ammoniacale dissout l'oxyde de cuivre et, lentement à froid, plus rapidement sous l'action de la chaleur, dépose de l'oxyde cuivreux (Claus).

Tous les sels de cette base sont jaunes ou jaune orangé, très stables, parfaitement cristallisés.

DEUXIÈME SÉRIE. — COMPOSÉS SYMÉTRIQUES.

## TRICHLORURE DE RUTHÉNNITROSODIAMMONIUM.

$Ru.AzO.Cl^3(AzH^3)^4$.

### PRÉPARATION.

La dissolution de l'oxydichlorure de ruthénnitrosodiammonium, mélangée à un grand excès d'acide chlorhydrique, est concentrée par la chaleur; elle se trouble et laisse déposer une poudre cristalline couleur chair et la liqueur prend la couleur rouge orangé foncé des dissolutions de bichromate alcalin. La poudre cristalline projetée dans l'eau bouillante s'y dissout lentement et cristallise par refroidissement (A. Joly).

### PROPRIÉTÉS.

Cristaux toujours très petits, indéterminables; extrêmement peu solubles dans l'eau froide. Dissous dans l'eau ammoniacale, ils régénèrent l'oxydichlorure primitif.

Les cristaux ne subissent aucune perte dans l'étuve à 110°-120°; calcinés, ils se décomposent en laissant un résidu métallique volumineux et dégagent de l'ammoniaque, du chlorure d'ammonium et de l'eau.

La dissolution est neutre au méthyl-orange.

### COMPOSITION.

| | | Calculé. | Trouvé (A. Joly). | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ru | 101,4 | 33,15 | 33,12 | 33,23 | 33,24 |
| AzO | 30,0 | 9,81 | » | » | » |
| 3 Cl | 106,5 | 34,81 | » | » | 34,26 |
| $4AzH^3$ | 68,0 | 22,23 | 22,53 | » | 22,26 |
| | 305,9 | 100,00 | | | |

## CHLOROPLATINATE DE TRICHLORURE.

$Ru.AzO.Cl^3(AzH^3)^4,PtCl^4$.

Précipité cristallin jaune, très dense, à peine soluble dans l'eau froide, qu'on obtient immédiatement en mélangeant la dissolution du trichlorure de ruthénnitrosodiammonium et l'acide chloroplatinique (A. Joly).

Réduit dans un courant d'hydrogène, le chloroplatinate laisse un résidu formé de molécules égales de ruthénium et de platine.

| | | |
|---|---|---|
| Ru + Pt............. | Calculé : 46,04 | pour 100. |
| | Observé : 47,00 — 46,78 | pour 100. |

## TRIBROMURE DE RUTHÉNNITROSODIAMMONIUM.

$Ru.AzO.Br^3(AzH^3)^4$.

Ce composé est absolument identique, par son mode de formation et par ses propriétés, au composé chloré ; il est jaune comme lui, mais moins soluble encore dans l'eau froide ou dans l'eau bouillante (A. Joly).

Pour la formule :

$$Ru.AzO.Br^3(AzH^3)^4 = 439,4,$$

on calcule :

$$Ru = 23,08.$$

Trouvé :

$$Ru = 23,14.$$

La dissolution qui a laissé déposer le tribromure est rouge orangé ; par évaporation spontanée, elle donne des cristaux orangé rouge, fibreux, dont les propriétés sont celles du chlorhydrate d'oxydichlorure ; c'est aussi un bromhydrate d'oxydibromure :

$$Ru.AzO.OH.Br^2(AzH^3)^4,HBr.$$

## TRIIODURE DE RUTHÉNNITROSODIAMMONIUM.

$Ru.AzO.I^3(AzH^3)^4$.

La dissolution de l'oxydiiodure ammoniacal additionnée d'un excès d'acide iodhydrique laisse déposer, lorsqu'on la concentre par la chaleur, de petits cristaux d'un brun violacé, très denses, à peine solubles dans l'eau froide ; c'est le triiodure (A. Joly).

Pour la formule :

$$Ru.AzO.I^3(AzH^3)^4 = 580,4,$$

on calcule :

$$Ru = 17,48.$$

Trouvé :

$$Ru = 17,54.$$

La liqueur acide qui surnage le précipité cristallin est peu colorée, elle contient encore du ruthénium, mais la formation d'un iodhydrate d'iodure ne peut être affirmée.

## AZOTATES DE RUTHÉNNITROSODIAMMONIUM.

Par double décomposition avec l'azotate d'argent, le trichlorure donne l'azotate

$$Ru.AzO.(AzO^3)^3(AzH^3)^4.$$

Le sel est jaune, plus soluble dans l'eau froide que l'azotate acide qui contient $(AzO^3)^2$.

En *évaporant à sec* la dissolution d'un des chlorures ammoniacaux avec un excès d'acide azotique, on obtient le même composé. Mais, si l'on se contente de soumettre la dissolution de l'azotate en $(AzO^3)^2$ à une ébullition prolongée avec un excès d'acide azotique, la liqueur prend la couleur rouge des dissolutions de bichromates et laisse déposer, par le refroidissement, les cristaux du sel acide :

$$Ru.AzO.OH(AzO^3)^2(AzH^3)^4,AzO^3H.$$

## SULFATES DE RUTHÉNNITROSODIAMMONIUM.

La théorie prévoit, sans compter les hydrates différents qui peuvent se former lorsqu'on fait varier la nature des milieux et la température de cristallisation, plusieurs sulfates (1).

L'étude de ces sels, bien que la plupart d'entre eux cristallisent fort bien, est rendue difficile par les décompositions partielles qu'éprouvent certains d'entre eux quand on essaye de les purifier par de nouvelles cristallisations dans l'eau pure.

1° *Sel neutre.* — Précipité cristallin, rose chair, très peu soluble dans l'eau froide, très difficilement soluble dans l'eau bouillante. Sa dissolution est neutre au méthyl-orange.

On l'obtient en reprenant par une petite quantité d'eau froide le sel acide décrit ci-dessous. La dissolution bouillante dépose par le refroidissement de fines aiguilles indéterminables, dont la composition peut être représentée par la formule : $(SO^4)^3(Ru.AzO)^2(AzH^3)^8 + 10\,H^2O$, ou :

$$\left[SO^4 \begin{matrix} \swarrow Ru.AzO(AzH^3)^4 = SO^4 \\ \searrow Ru.AzO(AzH^3)^4 = SO^4 \end{matrix}\right] + 10\,H^2O$$

(1) Ces sels, dont quelques-uns seuls ont été cités, sans analyses à l'appui, dans une Note des *Compt. rend. de l'Acad. des sciences*, t. CXI, p. 969, seront décrits plus en détail dans un mémoire spécial (A. Joly).

2° *Sel acide.* — Fines aiguilles jaunes ou jaune orangé, obtenues en évaporant le chlorure en (OH.$Cl^2$) ou le chlorure en $Cl^3$ avec un léger excès d'acide sulfurique; la cristallisation doit avoir lieu en milieu *acide:*

$$2[Ru^2(AzO)^2(AzH^3)^8(SO^4)^3] + SO^4H^2 + Aq.$$

# COMPOSÉS DU RUTHÉNNITROSOAMMONIUM.

## HYDRATE DE RUTHÉNNITROSOAMMONIUM.

$$Ru.AzO.(OH)^3(AzH^3)^2 + H^2O.$$

(*Formule de Claus :* $Ru(OH)^2(AzH^3)^2 + 4H^2O.$)

### MODE DE FORMATION.

Claus attribue cette composition au résidu jaune foncé ou jaune brun, poreux, volumineux, cristallin, que l'on obtient lorsqu'on cherche à concentrer dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, l'hydrate de ruthénnitrosodiammonium.

### PROPRIÉTÉS.

Au contact de l'air, la matière solide est déliquescente; elle se résout en un liquide brun dont les réactions sont celles d'un alcali fort.

Chauffée légèrement dans un courant d'hydrogène, la base se décompose avec incandescence et laisse le ruthénium métallique comme résidu (Claus).

Les acides saturent cette base et donnent des sels assez mal définis, jaune brun ou brun foncé, qui n'ont pas d'ailleurs été étudiés d'aussi près que ceux de la base diammoniée. Ce sont ces sels qui très probablement donnent aux cristaux jaunes des sels de ruthénnitrosodiammonium la teinte brune que l'on observe lorsqu'on les soumet à des cristallisations répétées à chaud, dans l'eau non ammoniacale, et qui colorent les eaux mères.

### COMPOSITION.

| | | Calculé. | Trouvé (Claus). | |
|---|---|---|---|---|
| Ru....... | 101,4 | 43,26 | 42,53 | 42,78 |
| 2 $AzH^3$...... | 34,0 | 14,49 | 13,90 | 14,42 |
| AzO,3 OH.. | 81,0 | 34,57 | » | » |
| $H^2O$....... | 18,0 | 7,68 | » | » |
| | 234,4 | 100,00 | | |

## COMBINAISONS DU RUTHÉNIUM AVEC L'OXYGÈNE.

La liste des composés oxygénés du ruthénium est fort étendue ; elle comprend :

1° Des composés oxygénés proprement dits :

| | |
|---|---|
| $RuO$ .............. | Protoxyde. |
| $Ru^2O^3$ .............. | Sesquioxyde. |
| $RuO^2$ .............. | Bioxyde. |
| $Ru^2O^5$ .............. | Anhydride hyporuthénique. |
| $Ru^4O^9$ .............. | Oxyde intermédiaire. |
| $RuO^4$ .............. | Peroxyde de ruthénium. |

Le protoxyde et le sesquioxyde anhydre ont été décrits par Claus ; l'existence de ces composés est loin d'être démontrée.

2° Des acides :

| | |
|---|---|
| $Ru^2O^6H^2$ ........... | Acide hyporuthénique. |
| $RuO^4H^2$ ............ | Acide ruthénique. |
| $RuO^4H$ ............. | Acide perruthénique. |

L'acide ruthénique et l'acide perruthénique ne sont connus que par leurs combinaisons salines.

### PROTOXYDE DE RUTHÉNIUM.

$RuO$.

1° En chauffant au rouge vif un mélange intime d'une molécule de chlorure de ruthénium avec un peu plus d'une molécule de carbonate de sodium, dans un courant de gaz carbonique et reprenant ensuite par l'eau, il reste une poudre d'un gris noirâtre que Claus dit être un protoxyde (*Ann. pharm.*, t. LIX, p. 236).

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| Ru .............. | 101,4 | 86,37 | 86,6 |
| O .............. | 16,0 | 13,63 | 13,4 |
| | 117,4 | 100,00 | 100,0 |

Le chlorure de ruthénium de Claus $RuCl^2$ n'étant qu'un mélange de ruthénium et de sesquichlorure $Ru^2Cl^6$, il est probable que le produit oxydé obtenu par Claus est un mélange. Il est possible même qu'il ait une composition plus complexe. Un seul élément, le métal, a été dosé et l'on ne s'est probablement pas assuré qu'il ne contenait pas d'alcali (A. Joly).

2° Le protoxyde se formerait par le grillage du métal à l'air (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Ann. chim. et phys.* [3], t. LVI, p. 411).

| | Trouvé. |
|---|---|
| Ru | 85,9 |
| O | 14,1 |
| | 100,0 |

(Voy. *Bioxyde.*)

### SULFITE DE RUTHÉNIUM ET DE POTASSIUM.

$RuO,K^2O,2\,SO^2$.

L'acide sulfureux a peu d'action sur le chlorure double de ruthénium et de potassium. Sa dissolution est-elle versée sur le sel pulvérisé, il ne se dissout presque pas, mais le sel se colore à la surface en jaune isabelle. Si l'on chauffe la dissolution du sel double avec du sulfite de potassium, elle devient d'un rouge foncé et dépose une poudre jaune isabelle. Sa dissolution est-elle évaporée à sec, une petite quantité de la combinaison se sépare encore. La liqueur conserve cependant une couleur orangé foncé. Par des précipitations répétées suivies de dissolution, on obtient enfin un précipité blanc qui, d'après Claus, serait un sulfite double de protoxyde de ruthénium et de potassium (*Journ. prakt. Chem.*, t. XLII, p. 364).

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| $K^2O$ | 94,0 | 27,70 | 27,54 |
| Ru | 101,4 | 29,88 | 29,21 — 29,46 |
| O | 16,0 | 4,71 | » |
| $2\,SO^2$ | 128,0 | 37,71 | 38,24 |
| | 339,4 | 100,00 | |

La dissolution du sesquichlorure devient rouge brun lorsqu'on y ajoute un excès d'acide sulfurique.

Si, à la dissolution du sesquichlorure, on ajoute de la potasse et un excès d'acide sulfureux, à l'ébullition la couleur devient bleu indigo; elle laisse déposer, par le refroidissement, une poudre bleue, soluble dans l'eau pure qu'elle colore en bleu indigo, peu soluble dans les dissolutions salines (A. Joly).

## SESQUIOXYDE DE RUTHÉNIUM.

### SESQUIOXYDE ANHYDRE, $Ru^2O^3$.

1° Chauffé au rouge vif dans un creuset de platine, le ruthénium pulvérulent absorbe très promptement 18 pour 100 de son poids d'oxygène et devient noir. L'oxydation se poursuit lentement; l'oxyde devient d'un noir bleu

et l'augmentation de poids est telle que 100 parties de métal fixent de 23 à 24 parties d'oxygène. Par un grillage prolongé, l'oxyde n'augmente plus de poids et la teneur en oxygène n'atteint jamais le chiffre correspondant à la composition du bioxyde (Claus, *Pogg. Ann.*, t. LXV, p. 219).

Le calcul donnerait :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2Ru................ | 202,8 | 100,00 | 80,86 |
| 3O................ | 48,0 | 23,60 | 19,14 |
| | 250,8 | 123,60 | 100,00 |

2° Lorsqu'on oxyde ainsi le ruthénium par grillage, soit à l'air, soit dans un courant d'oxygène, il n'est pas possible d'affirmer que l'on ait à un moment donné du sesquioxyde. L'oxydation se poursuit, en effet, au delà de ce terme, pourvu que l'on renouvelle les surfaces du métal très divisé soumis à l'expérience par des pulvérisations et des grillages répétés. Le produit extrême de l'oxydation est toujours le bioxyde ; les produits intermédiaires sont des mélanges de métal et de bioxyde, celui-ci, qui n'est pas volatil, protégeant le ruthénium contre une oxydation complète (H. Debray et A. Joly. Voy. *Bioxyde*).

## SESQUIOXYDE HYDRATÉ, $Ru^2(OH)^6$.

### PRÉPARATION.

La soude caustique, le carbonate de sodium donnent avec les dissolutions du sesquichlorure un précipité noir floconneux de sesquioxyde hydraté. Certains sels alcalins, comme le phosphate trisodique, agissent de même. Le précipité ainsi obtenu retient toujours un excès d'alcali et du chlore (A. Joly).

D'après Claus, le précipité noir que l'on obtient en ajoutant de l'acide azotique à la dissolution d'un ruthénate alcalin serait du sesquioxyde hydraté ; il se dissout dans l'acide chlorhydrique en donnant du sesquichlorure. Ne se dégagerait-il pas de chlore dans cette réaction ?

### PROPRIÉTÉS.

Le précipité de sesquioxyde hydraté est insoluble dans un excès d'alcali. Chauffé au rouge sombre dans un courant de gaz carbonique, il perd de l'eau sans dégager d'oxygène et se transforme avec incandescence en un oxyde anhydre et devient alors insoluble dans les acides. Il est réduit par l'hydrogène à très basse température.

Le sesquioxyde hydraté est soluble dans les acides ; les dissolutions sont d'un brun foncé ou jaune, suivant qu'elles sont plus ou moins concentrées.

## BIOXYDE DE RUTHÉNIUM.

$RuO^2$.

Le bioxyde de ruthénium n'est connu qu'à l'état anhydre. L'hydrate $RuO^2,5\,H^2O$, qui avait été décrit par Claus, a une composition plus complexe; c'est l'hydrate de ruthénium nitrosé (A. Joly).

### PRÉPARATION.

1° Claus préparait le bioxyde en grillant le sulfure de ruthénium ou en décomposant le sulfate par la chaleur. L'oxyde était amorphe.

2° Fremy l'a obtenu cristallisé en soumettant directement au grillage les osmiures d'iridium lamellaires, dans un courant d'oxygène. Entraîné par le courant gazeux et par les vapeurs d'acide osmique qui prennent naissance simultanément, le bioxyde venait se déposer, dans les parties relativement froides de l'appareil, en beaux cristaux d'un bleu foncé, très brillants. Le grillage est rendu plus facile par la division préalable des osmiures d'iridium à l'aide du zinc (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray).

3° Le ruthénium très divisé, tel que celui que l'on obtient en réduisant un de ses oxydes par l'hydrogène, s'oxyde et se transforme en un produit bleu, cristallin, lorsqu'on le chauffe, au rouge vif, dans un courant d'oxygène; une partie de la matière est entraînée hors de la nacelle par *volatilisation apparente* et l'on trouve sur les parois du tube de porcelaine des cristaux bien définis de bioxyde (H. Sainte-Claire Deville et Debray).

Il suffit d'ailleurs de chauffer le métal au moufle pour le voir prendre la coloration bleue caractéristique du bioxyde. L'absorption de l'oxygène se fait lentement; elle est incomplète. Il faut, pour obtenir une oxydation plus complète, chauffer le métal dans un courant d'oxygène, au rouge vif, pulvériser la matière non volatilisée et chauffer de nouveau dans l'oxygène. La matière cristallisée qui a été déplacée de la nacelle par volatilisation apparente a cependant seule la composition théorique du bioxyde.

Ainsi, dans une expérience, le métal a fixé :

| | | |
|---|---|---|
| Au bout d'une heure......... | 16,62 pour 100 d'oxygène. | |
| — de 3 heures........ | 20,18 | — |
| — de 4 — ........ | 20,91 | — |
| — de 5 — ........ | 21,28 | — |

A partir de ce moment, l'augmentation de poids est devenue difficile à suivre; la couleur du produit formé était celle du bioxyde. La transformation en bioxyde exigerait une augmentation de poids de 31,56 pour 100.

Chauffés dans un courant d'oxygène au rouge sombre, dans un tube de verre,

divers échantillons de métal pur ont donné une augmentation de poids inférieure ou supérieure au précédent, sans qu'il fût possible d'atteindre la composition du bioxyde. Il s'en fait de même au rouge vif; bien que la matière présentât la couleur et l'aspect cristallin de l'oxyde sublimé, la composition était loin de correspondre à la formule $RuO^2$.

Dans toutes ces expériences, le ruthénium n'a été que superficiellement oxydé. Mais, si, après cette première oxydation, on le pulvérise dans un mortier d'agate, et si on le chauffe de nouveau dans un courant d'oxygène au rouge blanc, pendant plusieurs heures, on finit par le transformer entièrement en une matière cristallisée d'un beau bleu indigo, dont la composition diffère encore un peu cependant de celle du bioxyde :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| Ru ............... | 101,4 | 76,06 | 76,81 |
| 2O ................ | 32,0 | » | » |
| | 133,4 | | |

(H. Debray et A. Joly, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CVI, p. 100.)

4° On obtient plus sûrement le bioxyde en décomposant par la chaleur, au-dessus de 440°, l'oxyde noir $Ru^4O^9$ ou son hydrate (H. Debray et A. Joly).

## PROPRIÉTÉS.

Le bioxyde de ruthénium est d'un bleu foncé; les cristaux sont très brillants, presque noirs lorsqu'ils sont un peu volumineux, très durs, de densité = 7,2.

D'après les mesures de de Sénarmont (Rammelsberg, *Handbuch der Kryt. Phys. Chemie*, t. I, p. 161 ; 1881) effectuées sur les cristaux obtenus par Fremy, le bioxyde de ruthénium est quadratique, isomorphe du bioxyde d'étain et du rutile.

$$a : c = 1 : 0,6686 = 1,4957 : 1.$$

| | Observé. | Calculé. |
|---|---|---|
| $a^1h^1$ ...................... | 133° 24′ | |
| $b^1h^1$ ...................... | 113° 10′ | 113° 9′ |
| $a^1b^1$ ...................... | 150° 57′ | 150° 56′ |

D'après les mesures de H. Dufet (*Bull. Soc. min.*, t. XI, p. 144 ; 1388) effectuées sur des cristaux obtenus par H. Debray et A. Joly, on a :

$$\frac{c}{a} = 0,97924.$$

| | Calculé. | Observé. |
|---|---|---|
| $a^1h^1$ (101) (100) | 134°24′ | 134°25′ |
| [ $mb^1$ (110) (112) | 124 42 | 124 43 |
| [ $b^1b^1$ (112) ($\bar{1}\bar{1}2$) (sur $p$) | F | 110 36 |
| $b^1b^1$ (112) ($\bar{1}\bar{1}2$) adjacent | 132 32 | 132 36 |
| [ $ma^1$ (110) (101) | 119 39 | 119 40 |
| [ $a^1b^1$ (101) (112) | 150 21 | 150 21 |
| [ $mb^1$ (110) ($1\bar{1}2$) | 90 0 | 90 1 |
| [ $a^1a^1$ (101) (011) | 120 42 | 120 43 |

Faces : $m$, $h^1$, $a^1$, $b^1$.

« On a dans la cassitérite : $b : h :: 1000 : 672,394$.

« — le rutile : $b : h :: 1000 : 644,168$.

« Les faces situées dans la zone $mh^1$ sont striées comme dans la cassitérite et le rutile.

« Les cristaux sont souvent maclés : plan de macle $b^1$ (hémitropie répétée plusieurs fois comme dans la cassitérite et le rutile) ; $b^{1/3}$ fréquent dans l'oxyde de ruthénium, signalé dans le rutile (macle en cœur) ; $b^{2/3}$. »

Le bioxyde de ruthénium est inattaquable par les acides ou les mélanges d'acides.

L'hydrogène le réduit très facilement à une température peu élevée.

Chauffé avec de la potasse au creuset d'argent, il se dédouble en ruthénate et en un produit noir insoluble qui retient de l'alcali et qui, dissous dans les acides, donne une liqueur dont les propriétés sont celles du sesquioxyde. Il est possible que, dans ces conditions, le bioxyde se dédouble en ruthénate et sesquioxyde :

$$3\,RuO^2 = RuO^3 + Ru^2O^3. \qquad \text{(A. Joly.)}$$

*Dissociation.* — Obtenu par le grillage du métal à des températures élevées, le bioxyde de ruthénium est cependant susceptible d'être décomposé par la chaleur seule ; les deux réactions inverses, formation et décomposition, sont en effet réalisables dans les mêmes conditions de température. Le bioxyde possède, au-dessus de 1000°, une tension notable de dissociation.

Ce fait a été mis en évidence dans trois séries d'expériences :

1° Le bioxyde est chauffé dans le vide et le gaz oxygène extrait au fur et à mesure de sa production ;

2° Le bioxyde est chauffé dans le vide et la tension mesurée ;

3° Le bioxyde est chauffé dans un courant d'azote.

1° Dans la première série d'expériences, le bioxyde (de 5 à 7 grammes) était chauffé pendant une dizaine d'heures au-dessus de 1000°, dans un tube en porcelaine fermé à l'une de ses extrémités et relié d'autre part à une trompe de Sprengel. Le dégagement gazeux a toujours été fort lent ; on a recueilli dans chacune de ces expériences 100 centimètres cubes environ d'oxygène. La

matière, contenue dans une nacelle de platine, ne paraissait pas modifiée au premier aspect; mais, au-dessous d'une couche d'oxyde bleu, cristallisé, on trouvait du ruthénium métallique d'un beau blanc d'argent, cristallin lui-même. Les tubes de porcelaine présentaient, à leur intérieur, les mêmes dispositions d'anneaux et d'oxyde pulvérulent que dans les expériences de volatilisation apparente.

2° Dans la seconde série d'expériences, on a recherché si le bioxyde possédait une tension de dissociation. Une pression notable ne s'est établie que vers 1000°. Rapidement, elle s'est élevée, dans une première expérience, à 15 millimètres; chaque fois qu'on extrayait de l'oxygène à l'aide de la trompe, cette tension se rétablissait, toujours comprise entre 15 et 17 millimètres. Dans une seconde expérience où la température a été élevée aussi haut que le permettait la résistance du tube, la tension s'est maintenue constante à 22 millimètres pendant deux heures; chaque fois que l'on extrayait du gaz, la tension se rétablissait au bout de quelques minutes. Ici encore une partie du bioxyde s'était sublimée sous forme d'anneau compris tout entier dans l'épaisseur des parois du fourneau; un anneau noir d'oxyde amorphe suivait immédiatement.

Dans ces deux séries d'expériences, une petite quantité de peroxyde avait pris naissance, car un tube à potasse fondue, interposé entre le tube et la trompe de Sprengel, se colorait légèrement en rouge orangé par suite de la formation du ruthénate, au moment où l'on aspirait les gaz à l'aide de la trompe.

3° Chauffé au rouge vif, dans un courant d'azote sec, tantôt lent, tantôt rapide, le bioxyde de ruthénium s'est décomposé; une partie du bioxyde s'est déposée sous forme d'anneau, transportée dans le sens du courant gazeux. Au-dessous d'une couche de bioxyde cristallisé, on trouvait dans la nacelle du ruthénium métallique.

Bien que le résultat de la décomposition par la chaleur puisse être ramené à cette réaction simple :

$$RuO^2 = Ru + 2O,$$

il résulte de l'examen attentif des circonstances qui accompagnent soit la décomposition, soit la formation du bioxyde et du peroxyde dans un courant d'oxygène, que la réaction est plus complexe. Tout se passe comme si, au-dessous de 1000°, le bioxyde se décomposait en métal et peroxyde :

$$2RuO^2 = Ru + RuO^4;$$

le peroxyde stable, en vapeur, au-dessus de 500° à 600°, se décomposant à son tour suivant la relation

$$RuO^4 = RuO^2 + O^2.$$

Ces deux réactions se passant tout entières à l'intérieur du tube, le résultat

final est toujours un dégagement d'oxygène et une réduction du bioxyde à l'état métallique.

*Volatilisation apparente.* — Lorsqu'on chauffe ainsi le ruthénium dans un courant lent d'oxygène à une température supérieure à la température de fusion de l'argent, la masse tout entière devient cristalline, en même temps qu'une partie se sublime et se dépose en beaux cristaux sur les parois du tube ou sur des fragments de porcelaine disposés à cet effet, suivant un anneau compris tout entier dans les parois du fourneau, plus près cependant de l'extérieur que de l'intérieur, en des points dont la température ne dépasse certainement pas 500°. Si l'on augmente progressivement la rapidité du courant, il arrive un moment où le gaz, à sa sortie du tube, possède l'odeur du peroxyde et, pour une vitesse convenable du courant d'oxygène, il distille du peroxyde que l'on peut condenser dans un flacon laveur entouré de glace; l'eau prend une teinte jaune d'or, et le liquide, soumis à la distillation, fournit du peroxyde de ruthénium avec tous ses caractères. L'expérience ne laisse aucun doute; le peroxyde prend naissance par le grillage direct du ruthénium au-dessus de 1000°.

Lorsqu'on examine le tube de porcelaine, on voit qu'à côté d'un anneau de bioxyde cristallisé, un autre dépôt vient se juxtaposer, formé d'une matière noire, amorphe, qui s'est produite à une température plus basse. Cette matière s'est toujours déposée en quantité trop faible pour que son analyse puisse être tentée; mais les réactions l'identifient à un composé oxygéné $Ru^4O^9$ que nous décrirons plus loin et qui est plus oxygéné que le bioxyde.

Nous ajouterons que les parois du tube placées à l'intérieur du fourneau ne portent aucune trace de bioxyde et que la matière amorphe qui avait été mise dans la nacelle de platine s'est transformée complètement en une matière cristalline; quelquefois même, de beaux cristaux de bioxyde se trouvent implantés sur les bords supérieurs de la nacelle ou à la surface de son contenu, c'est-à-dire dans l'axe du tube, en des points où la température est de beaucoup inférieure à celle des parois.

Les produits solides déposés sur les parois du tube de porcelaine, dans les expériences précédentes, présentent une identité parfaite avec ceux que l'on obtient en dirigeant les vapeurs de peroxyde de ruthénium, diluées par leur mélange avec un courant d'azote, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, et sont distribués de la même façon. Une partie du peroxyde échappe à la décomposition et, l'expérience terminée, on trouve deux anneaux de bioxyde cristallisé logés dans l'épaisseur des parois du fourneau, précédés ou suivis de deux anneaux d'oxyde noir; ici encore, toute la partie du tube comprise dans l'intérieur du fourneau reste intacte. Cette expérience vient confirmer les précédentes, et il reste établi que le peroxyde de ruthénium formé au-dessus de 1000°, par grillage direct, se décompose par abaissement de température.

COMPOSITION.

En réduisant par l'hydrogène un bioxyde qui résultait de la décomposition par la chaleur de l'oxyde intermédiaire $Ru^4O^9$ (voy. *Masse atomique*), on a obtenu (A. Joly) :

| | | Calculé. | Trouvé. I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ru | 101,40 | 76,057 | 76,060 | 76,057 | 76,074 | 76,048 |
| $O^2(O = 15,96)$ | 31,92 | » | » | » | » | » |
| | 133,32 | | | | | |

La teneur moyenne en ruthénium est donc : 76,054.

**RUTHÉNITE DE BARYUM**, $RuO^3Ba$.

En chauffant à 440° dans le vide le ruthénate de baryum $RuO^4Ba + H^2O$, on observe un dégagement brusque d'oxygène, et le résidu solide de la réaction est un ruthénite $RuO^3Ba$. Le volume d'oxygène dégagé est exactement celui qui correspond à la formule

$$RuO^4Ba = RuO^3Ba + O.$$

La matière est d'un noir bleuâtre; elle conserve l'aspect cristallin du sel primitif. Elle est insoluble dans l'eau; l'acide chlorhydrique la dissout lentement à chaud, avec dégagement de chlore; la liqueur brune contient alors du sesquichlorure de ruthénium (A. Joly).

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| Ru | 101,4 | 34,92 | 34,88 |
| BaO | 153,0 | 52,65 | 53,17 |
| $O^2$ | 36,0 | | |
| | 290,4 | | |

## OXYDE INTERMÉDIAIRE, $Ru^4O^9$.

Cet oxyde peut être anhydre ou hydraté.

PRÉPARATION.

1° Maintenu au contact de l'eau bouillante, dans un réfrigérant à reflux, le peroxyde de ruthénium perd de l'oxygène et se transforme en une matière

noire qui flotte dans le liquide ou se dépose sur les parois du vase. La matière ainsi obtenue est hydratée (H. Debray et A. Joly).

2° La décomposition par la chaleur dans le vide, à 360°, de l'*acide hyporuthénique* donne l'oxyde anhydre (H. Debray et A. Joly).

PROPRIÉTÉS.

L'hydrate perd la totalité de l'eau à 360° sans perdre d'oxygène.

Anhydre ou hydraté, l'oxyde intermédiaire, chauffé dans le vide à 440° (vapeur de soufre), dégage de l'oxygène et se transforme en bioxyde. Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique et par les alcalis.

COMPOSITION.

1° L'oxyde hydraté desséché à l'air libre contient environ $3H^2O$.

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| 4 Ru | 405,60 | 67,25 | 67,24 |
| 9 O | 142,64 | 23,82 | » |
| $3H^2O$ | 53,88 | 8,93 | 9,55 |
| | 602,12 | 100,00 | |

2° Desséché à 100° dans un courant de gaz carbonique sec, l'oxyde retient encore $2H^2O$.

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| 4 Ru | 405,60 | 69,31 | 69,36 |
| 9 O | 142,64 | 24,55 | » |
| $2H^2O$ | 35,92 | 6,14 | 6,50 |
| | 584,16 | 100,00 | |

3° Matière déshydratée à 360° (I), ou provenant de la décomposition de l'acide hyporuthénique dans le vide à 360° (II).

| | | Calculé. | Trouvé (1). I | | II | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 Ru | 405,60 | 73,85 | 74,33 | 74,32 | 74,21 | 74,48 | 74,61 | 74,65 |
| 9 O | 142,64 | 26,15 | » | » | » | » | » | » |
| | 548,24 | 100,00 | | | | | | |

(1) Le peroxyde de ruthénium, qui avait servi à effectuer les préparations, contenait des quantités notables de peroxyde d'osmium, qui est resté en grande partie dissous dans l'eau après la décomposition du composé ruthénifère. Une certaine quantité de peroxyde d'osmium a pu cependant se décomposer, comme le peroxyde de ruthénium, et élever la teneur en métal.

## ACIDE HYPORUTHÉNIQUE, $Ru^2O^6H^2$.

### ANHYDRIDE HYPORUTHÉNIQUE, $Ru^2O^5$.

#### PRÉPARATION.

Le peroxyde de ruthénium, abandonné avec de l'eau dans un flacon fermé, à la température ordinaire, se décompose spontanément, même à l'obscurité ; de l'oxygène se dégage et les parois du vase se recouvrent d'une matière noire, amorphe; les fragments de peroxyde non dissous se transforment intégralement en une masse poreuse, noire, très friable d'acide hyporuthénique (H. Debray et A. Joly).

#### PROPRIÉTÉS.

Chauffé à 360°, dans le vide sec, l'acide hyporuthénique se décompose brusquement en laissant un résidu noir d'oxyde intermédiaire $Ru^4O^9$; l'eau et l'oxygène se dégagent simultanément.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant l'attaque difficilement; l'acide sulfurique concentré et chaud est sans action; il en est de même des dissolutions concentrées de potasse et de soude.

L'hydrogène le réduit avec incandescence à la température ordinaire.

#### COMPOSITION.

Séchée à l'étuve à 110°, la matière noire a une composition voisine de $Ru^2O^5, 2H^2O$; l'*acide hyporuthénique* ou *acide ruthénoruthénique* $Ru^2O^5,H^2O$ ou $Ru^2O^6H^2$ serait intermédiaire entre l'*acide ruthéneux* $RuO^3H^2$ et l'*acide ruthénique* $RuO^4H^2$ :

$$\begin{matrix} RuO - OH \\ \quad \rangle O \\ RuO^2 - OH \end{matrix} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} RuO^2 - OH \\ | \\ RuO^2 - OH \end{matrix}$$

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| 2 Ru................ | 202,8 | 63,61 | 64,30 |
| 5 O................. | 80,0 | 25,09 | 24,63 |
| 2 $H^2O$.............. | 36,0 | 11,30 | 11,04 |
| | 318,8 | 100,00 | 99,97 |

L'état d'hydratation présentant quelque incertitude, on a déterminé la composition de substances provenant de préparations différentes, abstraction faite de l'eau :

| | | Calculé. | Trouvé. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ru^2$....... | 202,8 | 71,77 | 72,20 | 72,28 | 71,87 | 72,55 |
| $O^5$........ | 79,8 | 28,23 | » | » | » | » |
| | 282,6 | 100,00 | | | | |

## HYPORUTHÉNATES.

### HYPORUTHÉNATES DE POTASSIUM.

1° La décomposition par la chaleur du perruthénate de potassium à 360° ou à 440°, dans le vide, n'est pas aussi simple que l'indiquerait la réaction

$$2\,RuO^4K = RuO^4K^2 + RuO^2 + O^2,$$

analogue à celle qui est admise pour exprimer la décomposition par la chaleur du permanganate de potassium.

1gr,1296 de perruthénate ont perdu en quelques minutes, à 360°, un volume d'oxygène qui, ramené aux conditions normales de température et de pression, était de 62cc,7; le calcul donne, en admettant la décomposition simple en ruthénate et bioxyde: 62cc,7.

En reprenant par l'eau, on dissout du ruthénate caractérisé par la couleur rouge orangé que prend la liqueur; mais celle-ci contient un grand excès d'alcali libre et le produit noir, cristallin, non dissous, retient de 5 à 6 pour 100 d'alcali.

L'analyse, fort difficile d'ailleurs à effectuer avec toute précision, conduit à admettre l'existence d'un produit résultant de l'union du bioxyde avec une partie du ruthénate avec élimination d'oxyde alcalin:

$$6\,RuO^4K^2 + 6\,RuO^2 = K^2O,6\,Ru^2O^5 + 5\,K^2O,$$

ou, ce qui revient au même, d'un sel d'un acide hyporuthénique condensé :

$$6\,Ru^2O^6H^2 - 5\,H^2O.$$

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| $K^2O$ ................ | 94,0 | 5,25 | 5,56 |
| 12 Ru ................ | 1216,8 | 67,95 | 68,45 |
| 30 O ................ | 480,0 | » | » |
| | 1790,8 | | |

2° A 360° ou à 440°, dans le vide, l'azotite $Ru^2O(AzO^2)^4,8\,AzO^2K$ se décompose brusquement; en quelques minutes, on recueille un mélange d'azote et de bioxyde d'azote. En reprenant par l'eau bouillante, on a une liqueur renfermant de l'azotite de potassium et ne contenant plus trace de ruthénium et un produit noir de composition

$$K^2O,3\,Ru^2O^5.$$

Ce sel est difficilement attaqué par l'acide chlorhydrique, qui n'agit que lentement et à chaud (A. Joly et E. Leidié, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CXVIII, p. 468).

### HYPORUTHÉNATE DE SODIUM.

Chauffé à 440°, dans le vide, le perruthénate de sodium $RuO^4Na + H^2O$ perd brusquement de l'oxygène et de l'eau; en reprenant par l'eau, on dissout du ruthénate de sodium, rouge orangé, un excès d'alcali et il reste une poudre noire, cristalline, dont la composition est très voisine de

$$Na^2O,3Ru^2O^5.$$

## ACIDE RUTHÉNIQUE.

L'acide ruthénique $RuO^4H^2$ n'est défini que par ses sels; l'anhydride $RuO^3$ n'a pu être isolé. Il est possible cependant que celui-ci constitue le dépôt brun très léger qui se forme sur les parois des vases de verre qui contiennent du peroxyde $RuO^4$ lorsqu'on les expose à la lumière solaire (A. Joly).

## RUTHENATES.

Les ruthénates correspondent aux manganates; comme eux, ils sont instables et jouissent de propriétés oxydantes énergiques. Obtenus pour la première fois par Claus, ils ont été plus récemment et plus complètement étudiés par H. Debray et A. Joly. D'après les mesures cristallographiques de H. Dufet, il n'existe pas de relation d'isomorphisme entre les manganates et les ruthénates.

### RUTHÉNATE DE POTASSIUM, $RuO^4K^2 + H^2O$.

#### PRÉPARATION.

1° C'est une dissolution de ruthénate que l'on obtient lorsqu'on reprend par l'eau le produit de la fusion du ruthénium avec un mélange de nitre et de potasse. La liqueur contient un excès d'alcali, du nitre et de l'azotite de potassium; elle est d'un rouge orangé très foncé et Claus avait admis, sans preuve positive, qu'elle tenait un ruthénate alcalin en dissolution. On ne pouvait en extraire aucun composé cristallisé.

2° Le peroxyde de ruthénium fondu, maintenu en présence d'une dissolution moyennement concentrée de potasse, dans un vase fermé, vers 60°, se dissout avec perte d'oxygène. Si les proportions sont convenablement choisies et la réaction suffisamment prolongée, la liqueur est rouge orangé; on emploie 50 grammes de peroxyde, 70 grammes de potasse, 500 grammes d'eau.

En employant une quantité d'eau moindre, on peut obtenir un dépôt cristallin de perruthénate; la liqueur qui baigne les cristaux contient le ruthénate.

Le liquide, décanté rapidement dans un vase large, est concentré dans le vide sec (H. Debray et A. Joly).

PROPRIÉTÉS.

Prismes à huit pans, volumineux; d'un noir métallique avec reflets verdâtres; les cristaux très minces sont rouges par transparence. Ils sont hydratés et s'effleurissent à la longue dans le vide sec; exposés à l'air, ils attirent l'humidité et l'acide carbonique; ils se ternissent superficiellement par suite de la formation d'un dépôt noir pulvérulent d'oxyde inférieur et dégagent l'odeur du peroxyde. Ces cristaux sont donc d'un maniement difficile et ne peuvent être conservés qu'en tube scellé.

Prisme orthorhombique (fig. 16).

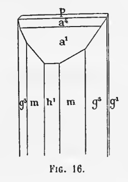



Fig. 16.

$a : b :: c :: 0{,}7935 : 1 : 1{,}1973.$

| | Calculé. | Observé. |
|---|---|---|
| $mh^1$ (110) (100)............ | F | *141°34′ |
| $h^1g^3$ (100) (120)............ | 122°13 | 122 0 |
| $g^3m$ (120) (110)............ | 160 39 | 160 40 |
| $mm$ (110) $(1\bar{1}0)$ ............ | 103 8 | 102 49 |
| $g^3g^3$ (120) $(1\bar{2}0)$ ............ | 115 34 | 115 30 |
| $pa^4$ (001) (104)............ | F | *159 20 |
| $pa^1$ (001) (101)............ | 123 32 | 124 (app.) |
| $h^1a^4$ (100) (104)............ | 110 40 | 110 41 |
| $h^1a^1$ (100) (101)............ | 146 28 | 147 (app.) |

Faces : $p, a^1, a^4, h^1, m, g^3, g^1$.

(H. Dufet, *Bull. Soc. min.*, t. XI, p. 215.)

Les cristaux ne subissent aucune perte de poids à 105°; il faut porter la température à 200° pour les déshydrater complètement. Le sel anhydre n'est pas altéré dans le vide à 440° (vapeur de soufre).

Le ruthénate de potassium est très soluble dans l'eau ; la liqueur est rouge orangé, et le pouvoir colorant est d'une extrême intensité. Cette dissolution subit par la dilution ou au contact des acides étendus des transformations qui rappellent les phénomènes si caractéristiques du *caméléon minéral*.

Étendue d'un excès d'eau, dans un vase fermé, la dissolution du ruthénate prend peu à peu la couleur vert foncé du perruthénate, en même temps que se dépose sur les parois du vase un précipité noir, dont tous les caractères sont ceux du composé $Ru^2O^6H^2$. La transformation peut être formulée :

$$4RuO^4K^2 + 4H^2O = 2RuO^4K + Ru^2O^6H^2 + 6KOH.$$

Cette même transformation se produit plus rapidement en présence des acides dilués ; elle est particulièrement nette avec l'acide acétique étendu, et la liqueur prend une teinte vert clair. Le chlore, le brome agissent comme les acides.

Si les dissolutions sont concentrées, l'acide carbonique, le chlore et le brome déterminent la formation d'un précipité cristallin de perruthénate, qui se décompose à son tour pour donner du peroxyde ou, si la réaction est lente, un précipité noir d'anhydride hyporuthénique $Ru^2O^5$.

L'acide chlorhydrique concentré précipite du perruthénate mélangé de pentoxyde ; le précipité se redissout dans un excès d'acide avec dégagement de chlore et la liqueur ne renferme bientôt plus que du sesquichlorure brun. Claus regardait ce précipité noir complexe comme un sesquioxyde hydraté, et le dégagement de chlore lui avait échappé.

Inversement, le perruthénate de potassium se change en ruthénate en présence d'un excès d'alcali. La dissolution verte additionnée de potasse caustique prend peu à peu la couleur rouge orangé caractéristique des ruthénates ; cette réaction est accompagnée d'un dégagement d'oxygène. Il est facile de vérifier, en effet, en opérant sur un poids connu de perruthénate cristallisé placé dans le vide, et en recueillant l'oxygène dégagé au contact d'une dissolution concentrée de potasse, à l'aide de la trompe de Sprengel, que la réaction est exactement représentée par la formule :

$$2RuO^4K + 2KOH = 2RuO^4K^2 + H^2O + O.$$

Les changements de couleur si nets qui accompagnent ces réactions inverses l'une de l'autre permettent de se rendre compte des diverses phases de la transformation du ruthénium en peroxyde par la méthode de Claus. Lorsqu'on fond, en effet, le ruthénium avec le mélange d'azotate de potassium et de potasse (3 parties de métal, 24 parties de potasse et 8 parties d'azotate de potassium), on obtient un liquide vert foncé qui se solidifie en une masse verte presque noire ; mais, à mesure que la matière se refroidit à l'air libre, elle prend peu à peu, à sa surface, une belle couleur orangée ; dissoute dans l'eau, elle donne une liqueur rouge orangé, en même temps que de l'oxygène se dégage. Si le refroidissement a lieu dans le vide sec, la masse reste verte, et il suffit de faire arriver une petite quantité d'eau, pour obtenir immédiatement la

transformation en ruthénate avec dégagement d'oxygène. L'oxydation du ruthénium par l'azotate alcalin en présence d'un excès d'alcali a donc formé tout d'abord du perruthénate; au contact de l'air humide et plus rapidement au contact de l'eau, la transformation en ruthénate s'opère d'autant plus rapidement que l'on se trouve en présence d'un grand excès d'alcali et d'un azotite alcalin qui agit comme réducteur.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans la dissolution du ruthénate, celui-ci se transforme de nouveau en perruthénate, comme le prouve le changement de couleur de la liqueur qui devient peu à peu vert foncé; d'ailleurs, si l'on interrompt l'opération au moment où ce changement de couleur s'est produit, et si la liqueur est convenablement concentrée, celle-ci laisse déposer par le refroidissement des cristaux noirs de perruthénate; c'est dans ces circonstances que Deville et Debray ont obtenu ce sel, pour la première fois. Enfin, si l'action du chlore se poursuit, le peroxyde se sépare et distille.

L'ammoniaque réduit à froid la dissolution alcaline du ruthénate de potassium. Il se dépose une poudre noire qui, dissoute dans l'acide chlorhydrique additionné de chlorure de potassium, donne de petits cristaux rouges, mélangés du sesquichlorure double et dont la formule probable (M. Brizard) serait :

$$Ru^2.AzO.H^4.Cl^5, 3\,KCl.$$

COMPOSITION.

| | | Calculé. | Trouvé (H. Debray et A. Joly). | |
|---|---|---|---|---|
| Ru.......... .. | 101,4 | 38,79 | 39,09 | 38,71 |
| $O^3$............ | 48,0 | 18,36 | » | » |
| $K^2O$........... | 94,0 | 35,96 | 36,01 | 35,95 |
| $H^2O$........... | 18,0 | 6,89 | » | 6,64 |
| | 261,4 | 100,00 | | |

## RUTHÉNATE DE SODIUM.

La soude agit comme la potasse sur le peroxyde de ruthénium; on obtient, suivant les proportions des matières réagissantes, soit un ruthénate rouge orangé, soit un perruthénate.

La dissolution rouge orangé, concentrée à froid dans le vide sec, ne fournit qu'un magma confus de petits cristaux, qu'il est impossible de séparer d'une eau mère sirupeuse ou de purifier par de nouvelles cristallisations.

Les acides faibles, le chlore transforment le sel en perruthénate.

## RUTHÉNATE DE BARYUM, $RuO^4Ba + H^2O$.

### PRÉPARATION.

L'eau de baryte concentrée et chaude, maintenue dans un vase fermé en contact avec le peroxyde de ruthénium, dissout celui-ci en le décomposant. La liqueur prend tout d'abord la couleur verte caractéristique des perruthénates et des bulles d'oxygène se dégagent. Un précipité floconneux se forme alors qui se transforme bientôt en un précipité cristallin rouge vermillon. On obtient le même précipité par double décomposition entre les dissolutions de ruthénate de potassium et de chlorure de baryum (H. Debray et A. Joly).

### PROPRIÉTÉS.

Le ruthénate de baryum est à peine soluble dans l'eau à laquelle il communique une légère coloration jaune ; mais, à la longue, au contact de l'eau, même en vase fermé, il noircit et se transforme en un oxyde inférieur, amorphe et insoluble. Humide, il ne peut être manié à l'air libre ; il fixe l'acide carbonique, noircit et dégage l'odeur du peroxyde. Desséché dans le vide sec, sur une plaque poreuse, le sel conserve sa transparence et n'est plus susceptible de s'altérer à l'air libre.

### COMPOSITION.

Les petits cristaux du ruthénate de baryum desséchés dans le vide sec, à la température ordinaire, retiennent une molécule d'eau, qu'ils ne perdent ni à 110°, ni à 200° ; à une température supérieure à 200° dans le vide, ils perdent la totalité de l'eau qu'ils contiennent et un atome d'oxygène, en laissant un résidu noir de ruthénite de baryum, $RuO^3Ba$.

| | | Calculé. | Trouvé. | |
|---|---|---|---|---|
| Ru......... | 101,4 | 31,66 | 31,96 | 31,41 |
| BaO........ | 153,0 | 47,75 | 47,58 | 47,87 |
| $O^3$......... | 48,0 | 14,98 | » | » |
| $H^2O$........ | 18,0 | 5,61 | 5,68 | |
| | 320,4 | 100,00 | | |

## RUTHÉNATES DE CALCIUM, DE STRONTIUM ET DE MAGNÉSIUM.

Le *chlorure de strontium* donne avec la dissolution du ruthénate de potassium un précipité cristallin rouge vermillon d'un très vif éclat, identique à celui que l'on obtient avec le chlorure de baryum.

Le *chlorure de calcium* et le *chlorure de magnésium* donnent des précipités noirs de ruthénates.

## RUTHÉNATE D'ARGENT.

L'azotate d'argent forme avec la dissolution du ruthénate de potassium un précipité noir très dense de ruthénate d'argent, et, par une addition convenable du réactif, la précipitation du ruthénium est totale ; la liqueur surnageante est incolore.

Il ne paraît pas exister de perruthénate d'argent. Lorsqu'on cherche à obtenir celui-ci par double décomposition entre le perruthénate de potassium et l'azotate d'argent, on obtient un précipité noir de ruthénate et la liqueur surnageante est jaune; c'est une dissolution de peroxyde de ruthénium. On peut éliminer, en distillant cette liqueur, un poids de peroxyde qui correspond à la moitié du ruthénium contenu dans le ruthénate alcalin. On peut donc formuler la réaction :

$$2RuO^4K + 2AzO^3Ag = RuO^4Ag^2 + RuO^4 + 2AzO^3K.$$

## ACIDE PERRUTHÉNIQUE, $RuO^4H$.

Il a été appelé tout d'abord *acide heptaruthénique* par H. Sainte-Claire Deville et Debray qui ont découvert le sel de potassium formulé en équivalents : $KO,Ru^2O^7$ (*Compt. rend. Acad. des sciences*, t. LXXXIII, p. 929).

Ni l'acide perruthénique $RuO^4H$ ni l'anhydride $Ru^2O^7$ n'ont été isolés. L'acide est défini par ses sels.

## PERRUTHÉNATES.

Les perruthénates correspondent, par leur composition et leurs réactions principales, aux permanganates. Le plus important d'entre eux, le perruthénate de potassium, a été obtenu pour la première fois par H. Sainte-Claire Deville

et H. Debray (1876). L'étude des perruthénates a été reprise par H. Debray et A. Joly (1888). Malgré l'évidente analogie de constitution, le perruthénate de potassium n'est pas isomorphe avec le permanganate (H. Dufet).

## PERRUTHÉNATE DE POTASSIUM, $RuO^4K$.

### PRÉPARATION.

1° Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution alcaline et moyennement concentrée de ruthénate de potassium, la liqueur rouge orangé prend peu à peu une couleur vert foncé ; si l'on arrête l'opération au moment où des vapeurs de peroxyde de ruthénium commencent à se dégager, et si on laisse la liqueur, qui s'est échauffée dans le cours de l'opération, se refroidir, les parois de l'appareil distillatoire dans lequel on effectue la réaction se tapissent de petits cristaux noirs de perruthénate de potassium. La liqueur est décantée, les cristaux sont lavés rapidement à l'eau froide, essorés sur de la porcelaine dégourdie, puis dans le vide sec au-dessus de la potasse ou de la chaux caustique (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray).

Les cristaux ainsi préparés sont toujours souillés de chlorure de potassium. La réaction qui leur a donné naissance peut être formulée :

$$RuO^4K^2 + Cl = KCl + RuO^4K.$$

Elle est analogue à celle qui permet de transformer, par l'action du chlore, le manganate en permanganate de potassium.

Le chlore peut être remplacé par le brome.

2° Pour préparer le sel pur en cristaux déterminables, il est préférable d'opérer ainsi :

Le peroxyde de ruthénium est maintenu en fusion vers 50°-60°, en présence d'une lessive alcaline, dans un flacon bouché à l'émeri dont on soulève le bouchon de temps en temps. Le peroxyde est lentement attaqué avec dégagement d'oxygène, et, si les proportions des substances réagissantes sont convenablement choisies, la liqueur, qui a pris une couleur d'un vert sombre, laisse déposer par un refroidissement lent des cristaux de perruthénate. La liqueur décantée est verte encore ou jaune orangé, suivant que l'alcali a été employé en quantité plus ou moins grande.

Les proportions qui ont paru les plus favorables sont : 60 grammes de potasse caustique, dissous dans 250 grammes d'eau ; on ajoute par portions successives 50 grammes de peroxyde de ruthénium maintenu en fusion sous une petite couche d'eau (H. Debray et A. Joly, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CVI, p. 1494).

3° C'est le perruthénate que l'on obtient lorsqu'on attaque le ruthénium très divisé par un mélange fondu d'azotate de potassium et de potasse dans un vase

en argent. La masse solidifiée est noire; elle prend une couleur rouge brun lorsqu'on la maintient quelque temps au contact de l'air humide et se transforme en ruthénate; reprise par l'eau, elle donne une solution rouge orangé de ruthénate avec dégagement d'oxygène.

### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Les cristaux de perruthénate de potassium sont noirs, opaques, très réfléchissants; ils sont groupés en trémies.

Les mesures faites par Deville et Debray sur des cristaux très petits conduisaient à un prisme orthorhombique de 117° qui établissait l'isomorphisme avec le permanganate de potassium.

Des mesures plus précises ont été effectuées par H. Dufet (*Bull. Soc. min.*, t. XI, p. 215) sur des cristaux de forme parfaite obtenus par H. Debray et A. Joly.

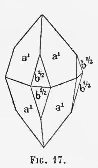



FIG. 17.

Octaèdres quadratiques (fig. 17).

$$\frac{c}{a} = 1,63400.$$

| | | | Calculé. | Observé. |
|---|---|---|---|---|
| $b^{1/2}\, b^{1/2}$ | (111) | $(11\bar{1})$............ | F | 133°12′ |
| $a^1\, b^{1/2}$ | (101) | (111)............ | 139°32 | 139 32 |
| $a^1\, a^1$ | (101) | $(10\bar{1})$............ | 117 5 | 117 2 |
| $a^1\, a^1$ | (101) | (011)............ | 105 49 | 105 50 |

Faces : $a^1$ (dominant), $b^{1/2}$.

L'isomorphisme avec le permanganate de potassium n'existe donc pas.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Le perruthénate de potassium peut être conservé en tube scellé sans subir d'altération, lorsqu'il a été très soigneusement desséché. Manié à l'air humide, il émet des vapeurs de peroxyde dont l'odeur est si caractéristique ; les flacons mal bouchés dans lesquels on le conserve se recouvrent d'un enduit noir provenant de la réduction du peroxyde.

L'eau se teint en vert sombre au contact des cristaux, qui ne se dissolvent d'ailleurs que très lentement. La dissolution émet l'odeur du peroxyde de ruthénium et au bout de quelque temps, même en dehors de l'intervention de l'acide carbonique, se remplit d'un précipité noir d'hydrate hyporuthénique, résultat de la décomposition du peroxyde, et contient du ruthénate :

$$2\,RuO^4K = RuO^4 + RuO^4K^2.$$

Le ruthénate, peu stable en dissolution tant qu'il n'est pas en contact avec un excès d'alcali, se détruit peu à peu d'autre part.

Au contact d'un excès d'alcali, le perruthénate se transforme en ruthénate avec dégagement d'oxygène :

$$2\,RuO^4K + 2\,KOH = 2\,RuO^4K^2 + H^2O + O.$$

Le chlore sec réagit à froid sur le perruthénate cristallisé; il y a formation immédiate de chlorure de potassium et le peroxyde se sublime :

$$RuO^4K + Cl = KCl + RuO^4.$$

La même réaction se produit entre le chlore et le perruthénate dissous (voy. *Préparation du peroxyde de ruthénium*).

La chaleur agit sur le perruthénate comme sur le permanganate de potassium ; chauffé dans le vide, ce sel tend à se dédoubler en bioxyde et en ruthénate avec perte d'oxygène :

$$2\,RuO^4K = RuO^4K^2 + RuO^2 + O^2.$$

Cependant la réaction peut être plus complexe ; le volume d'oxygène dégagé est bien celui qui correspond à la formule, mais le bioxyde peut, si l'on prolonge la réaction, réagir sur le ruthénate pour former un hyporuthénate ou plutôt un hyporuthénate condensé $K^2O,6\,Ru^2O^5$.

La décomposition commence à se manifester vers 210° ; à 360° (vapeur de mercure) et à 440° (vapeur de soufre) elle est brusque, et en quelques minutes la totalité de l'oxygène mis en liberté est recueillie.

COMPOSITION.

| | | Calculé. | Trouvé. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I | II | |
| | | | | 1 | 2 |
| $Ru^2$ ........... | 202,8 | 49,61 | 50,00 | 50,02 | 50,05 |
| $O^7$ ........... | 112,0 | 27,40 | » | » | » |
| $K^2O$ ........... | 94,0 | 22,99 | 22,44 | 22,98 | 22,36 |
| 2 [$RuO^4K$] ........ | 408,8 | 100,00 | | | |

I. Analyse par H. Sainte-Claire Deville et H. Debray.
II. Analyses par H. Debray et A. Joly : 1° matière préparée par l'action de la potasse sur le peroxyde de ruthénium ; 2° matière préparée par l'action du chlore sur le ruthénate de potassium.

## PERRUTHÉNATE DE SODIUM, $RuO^4Na + H^2O$.

PRÉPARATION.

Le mode de préparation est exactement celui du sel correspondant de potassium.

PROPRIÉTÉS.

Beaucoup plus soluble que le perruthénate de potassium, le composé sodique s'obtient difficilement en cristaux distincts ; il forme, par l'évaporation de sa dissolution dans le vide sec, de petites lamelles cristallines, noires. La dissolution est d'un vert sombre (H. Debray et A. Joly, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CVI, p. 1494).

Les propriétés chimiques ne diffèrent pas de celles du composé potassique.

Chauffé dans le vide à 440°, il se décompose brusquement en dégageant de l'eau et de l'oxygène. En reprenant par l'eau le résidu solide, on obtient une dissolution contenant du ruthénate orangé et un excès d'alcali, et il reste une poudre noire cristalline dont la composition diffère peu de :

$$Na^2O,3Ru^2O^5.$$

COMPOSITION.

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| 2Ru | 202,8 | 49,13 | 49,64 |
| 2Na | 62,0 | 15,02 | 15,34 |
| 7O | 112,0 | 27,13 | 35,00 |
| $2H^2O$ | 36,0 | 8,72 | |
| | 412,8 | 100,00 | 99,98 |

## PEROXYDE DE RUTHÉNIUM, $RuO^4$.

Improprement appelé aussi *acide hyperruthénique*, *anhydride hyperruthénique*.

Obtenu pour la première fois par Claus (*Journ. für prakt. Chem.*, t. LXIX, p. 28).

### PRÉPARATION.

1° Le ruthénium métallique, ou le mélange métallique traité pour ruthénium, aussi divisé que possible, est transformé en ruthénate par fusion avec un mélange d'azotate de potassium et de potasse dans une capsule d'argent. On laisse refroidir, on reprend par l'eau et l'on abandonne la liqueur au repos dans une éprouvette longue et étroite fermée par un bouchon à l'émeri; le métal non transformé se dépose au fond du vase.

Lorsque la liqueur surnageante s'est éclaircie, on décante dans une cornue ou dans un grand ballon dont la tubulure est fermée par un bouchon de verre qui laisse pénétrer, à frottement, le tube abducteur d'un appareil à chlore. Si l'on emploie une cornue, le col de celui-ci pénètre jusqu'au centre d'un ballon refroidi extérieurement par de la glace; il est préférable de disposer ainsi l'appareil lorsque la matière première est riche en ruthénium et que le poids de peroxyde que l'on se propose de recueillir est notable; celui-ci, en se solidifiant dans le col de la cornue, ne risque pas de l'obstruer. Si la substance traitée ne contient que peu de ruthénium, bien que, par suite de la présence d'une si grande quantité de matières étrangères, il faille traiter un volume de dissolution saline considérable, il est préférable d'employer un ballon au col duquel a été soudé latéralement un tube de dégagement (fig. 18). Les matières salines, entraînées mécaniquement par l'oxygène qui se dégage pendant la réaction ou par l'ébullition du liquide à la fin de l'expérience, sont ainsi réduites au minimum.

Dans la dissolution froide du ruthénate, on fait passer un courant de chlore; la liqueur s'échauffe peu à peu et noircit en se transformant en perruthénate, en même temps que l'excès d'alcali se change en hypochlorite. La dissolution est saturée de chlore lorsqu'on voit s'élever abondamment des bulles

d'oxygène contre les parois de l'appareil distillatoire. On élève alors peu à peu la température du liquide; des gouttelettes de peroxyde fondu, jaunes, d'aspect huileux, apparaissent à la surface du liquide ou sur les parois du col de la cornue; celles-ci se condensent bientôt sur le col de l'appareil distillatoire et glissent vers le récipient, entraînées par l'eau condensée. Sans interrompre un seul instant l'arrivée du chlore, on élève progressivement la température et l'on achève la distillation du peroxyde en portant pendant quelque temps le

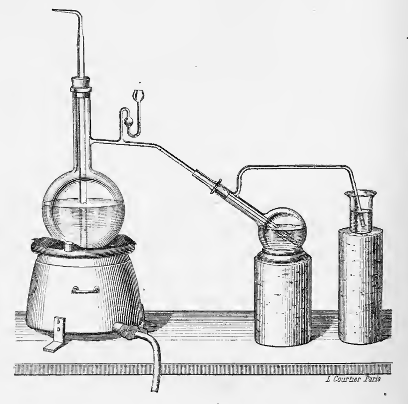



Fig. 18.

liquide à l'ébullition. L'eau, en se condensant dans le col de l'appareil, fond le peroxyde qui s'y était solidifié tout d'abord et l'entraîne dans le récipient.

Claus attaquait 3 parties de ruthénium par un mélange de 24 parties de potasse caustique et de 8 parties d'azotate de potassium; il dissolvait ensuite dans 48 parties d'eau.

Pour transformer de grandes quantités de ruthénium brut en peroxyde et le débarrasser ainsi de toute trace de métal étranger, H. Debray et A. Joly employaient des matières réagissantes en proportions peu différeutes de celles qui étaient indiquées par Claus: 40 grammes de ruthénium pulvérulent, soigneusement réduit, étaient chauffés dans une grande capsule d'argent avec

320 grammes de potasse caustique commerciale et 100 grammes d'azotate de potassium. La potasse est fondue tout d'abord, puis, lorsque l'excès d'eau s'est dégagé et que l'alcali est amené à fusion tranquille, on ajoute le nitre; le métal est projeté par petites portions et la température élevée peu à peu jusqu'au rouge sombre; on brasse avec une cuillère d'argent; après solidification, on reprend par 6 litres d'eau; la liqueur qui surnage la matière insoluble est partagée en deux parties et chacune d'elles traitée séparément dans un grand appareil distillatoire. On a traité ainsi et transformé en peroxyde, par fractions de 40 grammes, 2 kilogrammes environ d'un métal qui ne renfermait déjà plus que de très petites quantités d'iridium.

Le ruthénium peut être extrait avec la plus grande facilité à l'état de peroxyde de ses dissolutions salines par un procédé analogue. Les dissolutions de sesquichlorure ou de chlorure nitrosé sont additionnées d'un grand excès de potasse ou de soude; on les sature de chlore à froid; elles laissent alors dégager la totalité du ruthénium qu'elles contiennent lorsqu'on élève peu à peu la température.

2° Le ruthénium métallique, très divisé, tel qu'on l'obtient en réduisant le chlorure ou un composé oxygéné par l'hydrogène, est immédiatement dissous par les hypochlorites. La liqueur brune, qui doit renfermer un grand excès d'hypochlorite, est soumise à la distillation, soit directement, soit mieux encore dans un courant de chlore.

Comme il est nécessaire d'employer un grand excès d'hypochlorite, cette réaction n'est applicable que s'il s'agit de préparer de petites quantités de peroxyde de ruthénium. Sa transformation en peroxyde de ruthénium est rapide, et, au moment où l'on chauffe pour effectuer la distillation, la réaction peut devenir tumultueuse.

3° La transformation d'un composé du ruthénium en peroxyde peut être réalisée dans un milieu acide de diverses façons.

A la dissolution chlorhydrique du chlorure légèrement chauffée, on ajoute peu à peu du chlorate de potassium; la réaction n'est applicable qu'à la préparation de petites quantités de peroxyde. C'est plutôt une réaction qualitative, permettant de constater la présence du ruthénium dans un mélange des chlorures des métaux du platine.

En solution sulfurique, le permanganate de potassium effectue aussi la transformation du ruthénium en peroxyde.

4° L'électrolyse d'une dissolution légèrement chlorhydrique de sesquichlorure de ruthénium est accompagnée d'un dégagement de peroxyde de ruthénium au pôle positif. La transformation n'est que partielle (A. Joly).

5° Le peroxyde de ruthénium prend encore naissance lorsqu'on grille le métal dans un courant rapide d'oxygène au-dessus de 1000° (H. Debray et A. Joly. Voy. *Bioxyde*).

*Purification.* — Le peroxyde de ruthénium recueilli dans le récipient de l'appareil distillatoire est en partie à l'état solide, en partie dissous dans l'eau chargée de chlore. Le liquide contient en dissolution des matières salines entraînées mécaniquement par le dégagement d'oxygène qui accompagne la formation du peroxyde. On doit, pour le purifier, le soumettre

à une nouvelle distillation qui s'effectue dans un petit appareil analogue à celui qui est représenté par la figure 18. Le peroxyde, amené à fusion sous la couche liquide par l'immersion du ballon qui le contient dans de l'eau tiède, est versé dans l'appareil distillatoire; on sature de chlore, à froid tout d'abord, puis on effectue la distillation dans un courant de chlore.

Le peroxyde et le liquide jaune d'or qui est recueilli dans le récipient refroidi peuvent être conservés pendant quelque temps dans l'obscurité sans subir d'altération. Mais, à la longue, la liqueur se décolore et laisse déposer une matière noire qui recouvre d'un enduit mince les parois du flacon; l'oxyde lui-même noircit et se transforme peu à peu intégralement en un oxyde inférieur que nous étudierons plus loin.

C'est à l'action de l'eau qu'il faut attribuer l'altération que subit l'oxyde solide quand on le conserve en tube scellé, même à l'obscurité la plus complète, après l'avoir séparé autant que possible du liquide qui a passé en même temps que lui à la distillation et l'avoir laissé séjourner pendant quelque temps au contact du chlorure de calcium. Cette altération du peroxyde de ruthénium, observée d'abord par Claus, puis par H. Sainte-Claire Deville et Debray, était attribuée jusqu'ici à une décomposition spontanée; mais il ne peut rester de doute à cet égard; des échantillons très soigneusement desséchés ont pu être conservés en tubes scellés, *à l'abri de la lumière*, pendant dix-huit mois, sans subir aucune altération; il suffit, au contraire, d'introduire l'oxyde humide dans un tube scellé pour obtenir, au bout d'un temps très court, même à l'abri de la lumière, une couche continue d'oxyde noir et amener rapidement la destruction complète du peroxyde.

Des échantillons inaltérables de peroxyde ont été préparés de la manière suivante par H. Debray et A. Joly. L'oxyde, condensé à l'état solide sous une couche d'eau dans le récipient de l'appareil distillatoire, est isolé du liquide par décantation; lavé avec de l'eau distillée très froide, à plusieurs reprises, afin d'éliminer le chlore; fondu sous l'eau pure et solidifié à plusieurs reprises. Le peroxyde fondu est décanté une dernière fois et introduit dans un long tube étranglé en son milieu et qui contient, dans une de ses parties, une colonne de chlorure de calcium fondu. On étire l'extrémité du tube et l'on y fait le vide aussi parfaitement que possible avec la trompe de Sprengel. Le tube est alors abandonné à lui-même à l'obscurité pendant plusieurs jours. L'oxyde se sublime grâce aux variations de la température ambiante et l'eau qu'il emprisonnait se trouve rapidement absorbée. Lorsqu'on veut isoler l'oxyde, on le fait passer tout entier dans le compartiment vide du tube scellé: si l'on a eu soin de faire le vide à 2 ou 3 millimètres, la chaleur de la main suffit pour effectuer ce transport; en plongeant alors dans la glace la partie du tube qui contient l'oxyde, on le scelle à la lampe rapidement et l'on sépare les deux parties du tube. Le tube, préalablement ouvert à ses deux bouts, est rapidement introduit dans un tube plus large en verre de Bohême, soigneusement débarrassé de toute matière organique, parfaitement desséché et dans lequel on fait le vide. En chauffant l'oxyde au bain-marie à 40°, on le fait distiller rapidement dans la partie refroidie qu'il ne reste plus qu'à séparer après solidification du produit.

Ces manipulations sont longues et délicates; mais les échantillons ainsi obtenus sont d'une grande beauté. Le peroxyde se sublime sur les parois du tube suivant les variations de la température ambiante et forme des cristaux volumineux très réfringents, jaunes par transparence, d'un beau jaune orangé par réflexion.

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le peroxyde de ruthénium, obtenu par la solidification brusque du liquide condensé sous une couche d'eau au fond du récipient d'un appareil distillatoire, forme une masse jaune d'or ou jaune orangé opaque. Sublimé lentement dans le vide, en tube scellé, à l'abri de la lumière, il est en cristaux jaune d'or ou jaune orangé, transparents et d'une grande netteté de formes.

Les propriétés physiques du peroxyde de ruthénium n'avaient été que très superficiellement étudiées par Claus ou par H. Deville et H. Debray.

D'après Claus, il fond en un liquide jaune orangé vers 50° et bout un peu au-dessus de 100°.

Pour H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, la température de fusion est voisine de 40°.

Il suffit de maintenir pendant quelques instants dans la main un tube scellé contenant du peroxyde cristallisé, pour liquéfier celui-ci; la température de fusion est en effet de 25°,5. Le liquide rouge orangé foncé ne se solidifie que très lentement et la masse solidifiée conserve pendant fort longtemps l'état vitreux. Il ne cristallise nettement que par sublimation (H. Debray et A. Joly).

A des températures comprises entre 100° et 106° et sous la pression de l'atmosphère, le peroxyde n'entre pas encore en ébullition, alors même qu'on le chauffe dans des tubes non lavés à l'acide sulfurique et que l'on prend soin de maintenir à l'intérieur du liquide une petite cloche à air. Il est impossible de déterminer ses tensions maxima, car il attaque le mercure. Afin de fixer les conditions dans lesquelles on devrait se placer pour déterminer la densité de vapeur, on a cherché à quelles températures le peroxyde de ruthénium entre en ébullition sous des pressions réduites.

Ici encore, on a rencontré des difficultés tenant soit à ce que les tubes avaient été trop bien nettoyés, soit à ce que le peroxyde, agissant comme l'acide sulfurique, se charge de ce soin et se surchauffe. Nous n'avons jamais pu observer le phénomène proprement dit de l'ébullition ; l'acide, maintenu à des températures constantes, distillait rapidement lorsque la pression avait atteint une valeur convenable, sans qu'on vît à aucun moment se former des bulles de vapeur au-dessus du liquide. Ainsi à 100°,8 la pression correspondant à cette distillation brusque était de 183 millimètres; elle était de 20 millimètres environ à 42°. Dans les tubes scellés, renfermant l'oxyde maintenu à sa température de fusion en présence d'un excès du corps solide, nous avons cependant observé le phénomène de l'ébullition, lorsque, la pression n'étant que de 3 à 4 millimètres, on refroidissait fortement une partie du tube. Au voisinage de zéro, le peroxyde de ruthénium n'a pas de tension de vapeur sensible. Ces observations nous portent à croire que ses vapeurs n'atteindraient la tension

normale de 760 millimètres qu'à une température bien supérieure à celle de sa décomposition explosive.

Mais on peut distiller le peroxyde à 100°, en présence de l'eau, pourvu, toutefois, que le liquide renferme du chlore ou des hypochlorites. Dès que ceux-ci ont disparu, la vaporisation ne peut se faire sans décomposition partielle.

La densité de vapeur a été déterminée par la méthode de Dumas. Un large tube dans lequel on introduisait le tube scellé contenant le peroxyde de ruthénium, dont une extrémité avait été coupée, communiquait d'un côté avec un ballon par l'intermédiaire d'un tube capillaire, d'un autre côté par l'intermédiaire d'un mastiquage avec une trompe de Sprengel. On faisait un vide partiel et l'on distillait le peroxyde dans le ballon entouré de glace. Puis on chauffait celui-ci de façon à obtenir une distillation rapide sous une pression indiquée par le manomètre de la trompe. Lorsque la distillation était achevée, on fermait le ballon par un trait de chalumeau.

A 100° et sous une pression de 106 millimètres de mercure, on a eu $D = 5{,}77$.

On calcule pour la masse moléculaire : $M = 166{,}7$.

La masse moléculaire théorique ($Ru = 101{,}4$ ; $O = 15{,}96$) est 165,2.

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

*Action de l'eau.* — Le peroxyde de ruthénium se dissout lentement dans l'eau tiède, à laquelle il communique une couleur jaune d'or ; la solubilité est faible d'ailleurs. Il ne semble pas former au contact de l'eau d'hydrate défini solide. Lorsqu'on le distille dans l'eau, il se condense parfois en formant des arborescences d'un jaune plus pâle que l'acide cristallisé ; mais, en examinant à la loupe ces pseudo-cristaux, on voit qu'ils sont formés par la juxtaposition de gouttelettes sphériques provenant de la solidification brusque des gouttelettes huileuses du peroxyde liquide, séparées les unes des autres par une mince couche d'eau ; c'est le produit de la solidification d'une sorte d'émulsion.

Lorsqu'elle contient du chlore ou des hypochlorites, la dissolution se conserve pendant quelque temps à l'obscurité sans subir d'altération apparente. La dissolution dans l'eau pure se trouble au bout de quelque temps, même à l'obscurité la plus complète ; une fois commencée, la décomposition se poursuit rapidement jusqu'à la destruction complète du peroxyde. Sur les parois du flacon se dépose un enduit noir, très compact, et le liquide se décolore ; il s'est dégagé de l'oxygène ; séché à 110°, ce produit noir a comme composition $Ru^2O^5,2H^2O$ ou plutôt $Ru^2O^6H^2 + H^2O$.

La décomposition par l'eau est plus rapide à 100° et le produit formé est différent ; il a comme composition $Ru^4O^9,2H^2O$. Le peroxyde peut être, pendant quelques instants, maintenu au-dessus du liquide bouillant, dans un appareil

à reflux, sans s'altérer ; mais, une fois que la décomposition a commencé, elle se poursuit rapidement ; le liquide noircit et des écailles noires brillantes nagent dans le liquide, qui est rapidement dépouillé de peroxyde.

*Action de la lumière.* — Le peroxyde de ruthénium se conserve sans altération en tube scellé, pourvu qu'il soit soustrait à l'action de la lumière (1). Lentement à la lumière diffuse, très rapidement à la lumière solaire directe, les parois des tubes se recouvrent d'un léger voile gris ou brun clair ; les cristaux, lorsqu'on les déplace d'un point à l'autre du tube, par sublimation, laissent une trace brune, dont les contours sont ceux du cristal primitif. Lorsque, par une exposition prolongée à la lumière solaire, le dépôt s'est accru, le verre a pris une couleur brun foncé ou noire, son éclat est métallique et il ne laisse plus passer qu'une lumière rouge très atténuée. Derrière ce voile, les cristaux et les vapeurs du peroxyde ne subissent plus d'altération.

Il est impossible de s'assurer exactement de la nature du produit de cette décomposition. La nécessité où l'on se trouve de maintenir le peroxyde dans des vases de verre dont les parois présentent une large surface, et de poursuivre l'expérience pendant un temps suffisant pour que la réaction soit achevée, la minceur de la couche déposée enlèvent aux déterminations numériques toute précision. Il est possible que le produit de la réduction soit un trioxyde ou anhydride ruthénique $RuO^3$.

Si l'on mouille en effet les parois du verre avec une goutte de potasse, on dissout immédiatement l'oxyde et le liquide prend la couleur jaune du ruthénate. Quelle que soit la concentration de l'alcali, on n'a jamais la coloration vert sombre des perruthénates ; ce ne peut être l'oxyde $Ru^2O^7$. D'autre part, aucun des composés $Ru^2O^5$ ou $Ru^4O^9$ n'est soluble dans la potasse à la température ordinaire.

Au contact de l'eau, la couche mince d'oxyde noircit, se contracte et se sépare du verre. Les propriétés du composé noir sont celles du peroxyde hydraté $Ru^2O^5$,Aq.

Enfin l'acide chlorhydrique concentré et froid donne immédiatement une liqueur brune de sesquichlorure avec dégagement de chlore (A. Joly, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CXIII, p. 693).

*Action de la chaleur.* — La vapeur de peroxyde de ruthénium peut subir une transformation explosive, observée par H. Sainte-Claire Deville et H. Debray.

Dans un appareil distillatoire construit entièrement en verre, ces expérimentateurs avaient introduit 150 grammes environ de peroxyde et le chauffaient lentement dans un bain de chlorure de calcium en vue de le distiller. Jusqu'à

(1) De magnifiques échantillons de peroxyde préparés dans les derniers mois de l'année 1888 par H. Debray et A. Joly, et conservés dans des étuis en velours noir, étaient intacts au mois de juin 1895.

105° ou 106°, peu de matière avait passé dans le récipient, ce qui indiquait que le point d'ébullition n'était pas encore atteint; mais, vers 108°, un dégagement rapide de gaz se produisit, accompagné d'une explosion épouvantable. Le verre fut brisé en fragments impalpables et le laboratoire fut rempli instantanément d'une fumée noire (*Compt. rend. Acad. des sciences*, t. LXXX, p. 457).

Dans une expérience où quelques grammes de peroxyde, contenus dans un tube en verre de 0m,30 de longueur, librement ouvert à son extrémité supérieure, avaient été portés rapidement à une température un peu supérieure à 100°, la partie inférieure plongeant dans un bain de paraffine, le peroxyde est resté inaltéré pendant quelque temps à 105°, puis à 106°. Mais à peine le thermomètre, qui montait très lentement, avait-il atteint 109° qu'une décomposition brusque se produisit; une flamme fuligineuse s'éleva de la surface du liquide, et, en même temps que les parois du tube se recouvraient d'un oxyde pulvérulent, la masse entière du liquide était transformée en un produit solide d'un noir bleu. L'oxyde provenant de la vapeur était du *bioxyde* amorphe, l'oxyde résultant de la transformation du liquide était cristallisé. La réaction fut complète en un temps très court; elle ne fut accompagnée d'ailleurs d'aucune explosion (H. Debray et A. Joly, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CVI, p. 332).

Si la décomposition brusque est possible au-dessus de 106°, il ne semble pas cependant qu'elle se produise nécessairement dès cette température. Dans une expérience ultérieure, on a pu élever la température du peroxyde au-dessus de 110° sans l'obtenir. Elle se produit nécessairement au contraire dès que les vapeurs rencontrent une trace de matière organique (A. Joly).

Le peroxyde de ruthénium en vapeur est stable cependant aux températures les plus élevées que puisse supporter un tube de porcelaine, puisqu'il peut être obtenu par le grillage du métal dans un courant d'oxygène ou à la température de fusion du métal, soit au chalumeau oxyhydrique, soit dans l'arc électrique. La vapeur du peroxyde est décomposée au-dessous de 500° environ en oxygène et bioxyde (H. Debray et A. Joly. Voy. *Dissociation du bioxyde de ruthénium*).

*Réactions chimiques*. — Les solutions des hydracides HCl, HBr, HI, transforment rapidement le peroxyde de ruthénium en sesquichlorure, sesquibromure, sesquiiodure dissous ou plutôt combinés avec un excès d'hydracide; du chlore, du brome, des vapeurs d'iode se dégagent. Avec l'acide iodhydrique concentré, la réaction est extrêmement vive; elle peut entraîner la décomposition explosive du peroxyde. Elle est très vive encore avec l'acide bromhydrique. L'acide chlorhydrique concentré agit plus lentement, progressivement; à froid, la réduction se fait peu à peu; le dégagement du chlore s'accélère lorsqu'on élève la température:

$$2\,RuO^4 + 16\,HCl = Ru^2Cl^6 + 8\,H^2O + 10\,Cl.$$

En raison de l'extrême volatilité du peroxyde, il convient d'opérer dans un ballon à col long et étroit, dressé verticalement, et fonctionnant comme appareil à reflux.

Les dissolutions alcalines de potasse et de soude dissolvent le peroxyde de ruthénium en le réduisant; la liqueur prend la couleur jaune orangé caractéristique des ruthénates et des bulles d'oxygène se dégagent :

$$RuO^4 + 2KOH = RuO^4K^2 + H^2O + O.$$

Par une digestion prolongée, vers 50°, en vase clos, en présence d'un excès de peroxyde, le ruthénate se transforme en perruthénate :

$$RuO^4K^2 + RuO^4 = 2(RuO^4K).$$

L'eau de baryte concentrée et tiède agit aussi comme réducteur; un précipité rouge vermillon de ruthénate de baryum $RuO^4Ba$ se dépose.

Un mélange de cyanure de potassium et d'alcali réduit plus complètement; la liqueur est brune comme les dissolutions alcalines de sesquioxyde. Évaporée à sec, la liqueur laisse un dépôt qui, légèrement calciné, est incolore; en reprenant par l'eau, on dissout le ruthénocyanure $RuCy^6K^4$.

Toutes les matières organiques réduisent le peroxyde de ruthénium, qu'il soit solide, dissous ou en vapeur.

La vapeur fait explosion un peu au-dessus de 100° au contact de traces de matières organiques, telles que du caoutchouc, du liège, du mastic; aussi les appareils dans lesquels on distille le peroxyde doivent-ils être uniquement composés de vases de verre réunis par des soudures. A la température ordinaire, elle noircit les bouchons de liège, le papier; elle oxyde le mercure.

L'alcool prend feu au contact du peroxyde solide et détermine une décomposition explosive. L'alcool étendu réduit immédiatement la dissolution; s'il est additionné d'acide chlorhydrique, la liqueur se charge de sesquichlorure; si elle est alcaline, c'est le sesquioxyde qui reste en dissolution. Ces réactions sont fréquemment utilisées dans les analyses, pour retenir de petites quantités de peroxyde éliminées par distillation.

### COMPOSITION.

| | | Calculé. | Trouvé (Claus). | |
|---|---|---|---|---|
| Ru........ | 101,4 | 61,31 | 61,25 | 60,97 |
| 4 O.......... | 64,0 | 38,69 | » | » |
| | 165,4 | 100,00 | | |

### APPLICATIONS.

La facilité avec laquelle le peroxyde de ruthénium se décompose au contact des tissus organiques et les attaque tous, quelle que soit leur origine, le rend peu propre aux recherches histologiques. Cependant Ranvier (*Compt. rend. Acad. des sciences*, t. CV, p. 145) a pu l'utiliser en le faisant agir sur des tissus préalablement soumis à l'action du peroxyde d'osmium (*acide osmique*).

## COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LE RUTHÉNIUM.

Un sulfure de ruthénium cristallisé, la *laurite*, a été rencontré par Wœhler, en 1866, dans le minerai de platine de Bornéo, puis, en 1869, dans les minerais de platine aurifère de l'Orégon (*Ann. Chem. und Pharm.*, t. CXXXIX, p. 116; 1866 ; t. CLI, p. 374 ; 1869).

Le ruthénium très divisé, chauffé avec du soufre, ne fixe cet élément que fort incomplètement. Cependant, par la réaction du bisulfure de fer sur le métal, H. Sainte-Claire Deville et H. Debray ont préparé un bisulfure $RuS^2$ qui paraît identique à la laurite.

Quant aux composés sulfurés obtenus par voie humide, ils sont fort mal définis. Ainsi, les précipités que forme l'hydrogène sulfuré dans les dissolutions du sesquichlorure paraissent renfermer du soufre libre et n'ont pas de composition fixe. Le précipité formé tout d'abord est brun foncé et aurait la composition d'un trisulfure $RuS^3$ ; il se déposerait ensuite un précipité jaune brun de bisulfure $RuS^2$ (Claus).

D'après Claus, le précipité noir que l'on obtient en ajoutant du sulfure d'ammonium à la dissolution bleue qu'il croit être un chlorure ruthéneux $RuCl^2$ (voy. *Oxychlorure*) aurait la composition d'un sesquisulfure $Ru^2S^3$.

Chauffés dans un courant de gaz carbonique, ces précipités perdent de l'eau et du soufre, et il reste une poudre d'un noir métallique de sesquisulfure $Ru^2S^3$ (Claus, *Ann. Chem. und Pharm.*, t. LIX, p. 245).

Le précipité que donne l'hydrogène sulfuré dans les dissolutions de peroxyde de ruthénium serait un oxysulfure (Claus, *Nouv. Bull. Acad. Saint-Pétersbourg*, t. I, p. 116).

### BISULFURE, $RuS^2$.

#### PRÉPARATION.

On chauffe au rouge vif, pendant huit à dix heures, dans un creuset de terre, un mélange de 10 parties de sulfure de fer naturel, 1 partie de borax et 1 partie de ruthénium; on laisse refroidir lentement. Le protosulfure qui résulte de la décomposition de la pyrite s'est rassemblé en un culot recouvert d'un verre ferrugineux ; ce culot se détache assez facilement du creuset quand on brise celui-ci et, lorsqu'on l'humecte d'eau, se délite en dégageant l'odeur de l'hydrogène sulfuré ; cette déliquescence est due à la présence du sulfure de sodium formé aux dépens du borax. On attaque la matière délitée par l'acide chlorhydrique, à froid tout d'abord, puis à l'ébullition.

Le résidu insoluble est formé de deux sulfures de ruthénium. L'un, plus léger, est une poussière noire, soluble dans l'acide azotique même étendu qui le transforme en sulfate de ruthénium. L'autre a l'éclat métallique et la couleur de la *laurite ;* il est insoluble comme elle dans tous les acides et même dans l'eau régale. On achève de purifier le sulfure cristallisé en le traitant par la potasse concentrée pour enlever la silice gélatineuse, et par l'acide fluorhydrique pour enlever les débris du creuset qui souillent la matière (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Compt. rend. Acad. des sciences*, t. LXXXIX, p. 589, 1879).

### COMPOSITION.

*Laurite artificielle* (H. Deville et H. Debray).

| | | Calculé. | Trouvé. | |
|---|---|---|---|---|
| Ru......... | 101,4 | 61,31 | 63,0 | 61,9 |
| 2S.......... | 64,0 | 38,59 | 37,0 | 38,1 |
| | 165,4 | 100,00 | 100,0 | 100,0 |

### PROPRIÉTÉS.

Octaèdres réguliers ou mieux cristaux cubiques ayant parfois 1 à 2 millimètres; ils sont noirs avec éclat métallique. Ils sont inattaquables par les acides et même par l'eau régale.

H. Sainte-Claire Deville et H. Debray identifient, peut-être à tort, ce sulfure avec la *laurite* naturelle de Wœhler.

## SULFURE NATUREL OU LAURITE.

### ÉTAT NATUREL.

Trouvé par Wœhler, en 1866, dans les minerais de platine de Bornéo, puis, en 1869, dans les minerais de platine aurifère de l'Orégon.

### PROPRIÉTÉS.

Petits grains ou globules d'un gris noir foncé et d'un grand éclat. Un grand nombre de ces grains portent des facettes cristallines qui, d'après les mesures de Sartorius von Waltershausen (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXIII [nouvelle série], p. 116; 1866), appartiennent à l'octaèdre régulier. Quelques cristaux

portent aussi les faces du cube et d'un solide à vingt-quatre faces. Sur un cristal on a trouvé les combinaisons :

$$a^1(111),\ p(100),\ a^2(112);$$

sur un autre :

$$a^1(111),\ p(100),\ b^2(210).$$

La dureté est supérieure à celle du quartz, plus faible que celle de la topaze; la densité est 6,99. La poudre est d'un gris foncé.

Chauffée, la laurite décrépite comme la galène. Elle est infusible au chalumeau, mais répand l'odeur d'acide sulfureux, puis celle du peroxyde d'osmium. Elle n'est pas attaquée par l'eau régale et par le bisulfate de potassium. Fondue au creuset d'argent avec du nitre et de la potasse, elle se comporte comme les composés du ruthénium, s'y dissout en donnant un flux verdâtre, qui, après dissolution, prend la couleur orangée caractéristique des ruthénates alcalins. La liqueur alcaline répand l'odeur du peroxyde d'osmium et l'acide azotique y détermine un précipité noir.

### COMPOSITION.

Chauffée dans l'hydrogène, la laurite dégage de l'hydrogène sulfuré; c'est ainsi que le soufre a été dosé. Le résidu repris par l'eau régale a donné le ruthénium; l'osmium a été obtenu par différence.

| | |
|---|---|
| Ru | 65,18 |
| Os | 3,03 |
| S | 31,79 |
| | 100,00 |

Wœhler suppose que la laurite est un sesquisulfure de ruthénium associé à un tétrasulfure d'osmium :

$$12\,(Ru^2S^3) + OsS^4,$$

contenant :

| | |
|---|---|
| $Ru^2S^3$ | 91,8 |
| $OsS^4$ | 8,2 |

# COMBINAISONS DU RUTHÉNIUM AVEC LE CYANOGÈNE.

Les seules combinaisons que Claus ait réussi à obtenir sont les ruthénocyanures, comparables par leurs modes de formation et leurs réactions aux ferrocyanures et aux osmiocyanures (*Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, p. 93). L'étude de ces combinaisons est encore fort incomplète.

## RUTHÉNOCYANURE DE POTASSIUM, $RuCy^6K^4 + 3H^2O$.

### PRÉPARATION.

1° Claus fondait le sel rose qu'il croyait être une combinaison du chlororuthénate d'ammonium avec du cyanure de potassium en excès.

2° En évaporant à sec une dissolution de ruthénate de potassium avec un excès de cyanure et calcinant légèrement, on obtient une masse saline blanche (A. Joly). Celle-ci, reprise par une petite quantité d'eau froide destinée à éliminer l'excès de cyanure alcalin et d'alcali, puis par l'eau bouillante, donne, par le refroidissement de la liqueur, de petits cristaux tabulaires de ruthénocyanure. On purifie par de nouvelles cristallisations.

### PROPRIÉTÉS.

Les cristaux de ruthénocyanure de potassium sont incolores. L'absence de toute couleur distingue seule ces cristaux du ferrocyanure correspondant dont ils ont l'éclat et la forme cristalline, ainsi qu'il résulte des déterminations suivantes dues à H. Dufet :

Cristaux clinorhombiques, aplatis suivant $g^1$, et clivables suivant cette face; présentant les faces $m$ (110), $e^1$ (011), $o^1$ (101), $s$ (121) et $a^1$ ($\bar{1}01$); les trois dernières ne se présentent que dans les rares cristaux qui ne sont pas maclés et ont des propriétés optiques normales. Dans les cristaux simples, le plan des axes est *normal* à $g^1$ et la bissectrice aiguë *parallèle* à ce plan; il fait un angle de 56° avec l'axe vertical dans l'angle antérieur des axes $a$ et $c$.

Ces propriétés optiques définissent le système cristallin, car les mesures cristallographiques conduisent à des axes rectangulaires; de plus, la forme est très voisine de la symétrie quadratique. Aussi les macles sont-elles extrêmement fréquentes comme dans le ferrocyanure de potassium qui est complètement isomorphe avec le ruthénocyanure :

$$a : b : c : : 0{,}3936 : 1 : 0{,}3948.$$

$$\beta = 90° 2'.$$

| | Calculé. | Observé. |
|---|---|---|
| ⎡ $mm$ (110) ($1\bar{1}0$) | 137° 2′ | 137° 2′ |
| ⎣ $mg^1$ (110) (010) | F | 111 29 |
| ⎡ $e^1e^1$ (011) ($01\bar{1}$) | 136 54 | 136 52 |
| ⎣ $e^1g^1$ (011) (010) | 111 33 | 111 35 |
| ⎡ $so^1$ (121) (101) | 150 53 | 150 50 |
| ⎢ $ss$ (121) ($1\bar{2}1$) | 121 46 | 121 50 |
| ⎣ $sg^1$ (121) (010) | 119 7 | 119 7 |
| ⎡ $o^1a^1$ (101) ($10\bar{1}$) | 90 11 | 90 7 |
| ⎣ $o^1a^1$ (101) ($\bar{1}01$) | 89 49 | 89 51 |
| $o^1e^1$ (101) (011) | 131 5 | 131 2 |
| $o^1m$ (101) (110) | 131 16 | 131 6 |
| ⎡ $me^1$ (110) (011) | F | 97 49 |
| ⎢ $ms$ (110) (121) | 138 58 | 138 57,5 |
| ⎢ $se^1$ (121) (011) | 138 51 | 138 48,5 |
| ⎢ $e^1a^1$ (011) ($\bar{1}01$) | 131 0 | 131 0,5 |
| ⎣ $ma^1$ (110) ($10\bar{1}$) | F | 131 11 |

*Propriétés optiques.* — Le plan des axes est normal à $g^1$; la bissectrice aiguë *négative* fait un angle de 56° avec une normale à $p$ supérieur et un angle de 34° avec une normale à $h^1$ antérieur.

On a mesuré dans la naphtaline bromée l'angle obtus des axes, et par réflexion totale l'indice moyen et l'indice maximum. On trouve ainsi pour la raie D :

$$2\,V = 54°\,36'$$
$$n_m = 1{,}5831$$
$$n_g = 1{,}5844$$

ce qui donnerait :

$$n_p = 1{,}5782.$$

(H. Dufet, *Comptes rendus Acad. des sciences*, t. CXX, p. 377; 1895).

Le sulfate ferreux colore la dissolution du ruthénocyanure en violet pâle; le chlorure ferrique donne une coloration violet foncé. Les sels de mercure, de plomb, de zinc donnent des précipités blancs.

Avec l'acide chlorhydrique, on observe un dégagement d'acide cyanhydrique et, au bout de quelques instants, on voit se former un dépôt d'un bleu violet foncé.

COMPOSITION.

| | | Calculé. | Trouvé (Claus). | |
|---|---|---|---|---|
| Ru | 101,4 | 21,69 | 22,26 | 22,10 |
| 6 Cy | 156,0 | 33,38 | » | » |
| 4 K | 156,0 | 33,38 | 33,03 | 33,54 |
| 3 $H^2O$ | 54,0 | 11,55 | 11,44 | 11,55 |
| | 467,4 | 100,00 | | |

### ACIDE RUTHÉNOCYANHYDRIQUE, $RuCy^6H^4$.

En ajoutant de l'acide chlorhydrique, puis de l'éther, à la dissolution du ruthénocyanure de potassium, on précipite l'acide en petites écailles brillantes, incolores, solubles dans l'eau et l'alcool. La liqueur a une réaction acide et se colore en bleu lorsqu'on l'évapore à l'air (Claus).

| | | Calculé. | Trouvé (Claus). | |
|---|---|---|---|---|
| Ru........ .... | 101,4 | 38,78 | 39,37 | 39,20 |
| 6 Cy... ....... | 156,0 | 59,68 | » | » |
| 4 H............. | 4,0 | 1,54 | » | » |
| | 261,4 | 100,00 | | |

## MASSE ATOMIQUE.

Des premières analyses qu'il avait effectuées sur le sesquichlorure double de ruthénium et de potassium, Claus (*Pogg. Ann.*, t. LXV, p. 220) avait déduit, comme masse atomique, un nombre qui, rapporté à O = 15,96 ou à H = 1, était : Ru = 105,92.

Ce nombre est obtenu en comparant (moyenne de trois expériences) le poids du ruthénium au poids du chlorure alcalin.

Du rapport du poids de chlorure d'argent au poids du sel double, on calcule comme moyenne : Ru = 114,35.

En comparant entre elles les analyses des divers composés du ruthénium, Claus (*Bull. de l'Acad. de Saint-Pétersbourg*, nouvelle série, t. I, p. 102) fut amené ultérieurement à adopter un nombre qui, calculé à nouveau par Clarke (*Phil. Mag.* [5], t. XII, p. 101) ou par Meyer, devient Ru = 104 ou 103,5, nombres qui diffèrent peu de la masse atomique du rhodium.

Les combinaisons du sesquichlorure de ruthénium et des chlorures alcalins se prêtent mal à une détermination précise des masses atomiques. On ne peut les purifier par de nouvelles cristallisations, ni s'assurer qu'elles ne contiennent pas un excès de chlorure alcalin. L'analyse des chlorures doubles nitrosés que Claus, par une erreur d'interprétation, rapportait au tétrachlorure de ruthénium et rapprochait ainsi des chloroplatinates et des chloroiridates, montre nettement que ce nombre était trop élevé d'au moins deux unités. La masse atomique devait être voisine de 101,5 (A. Joly, *Compt. rendus Acad. des sciences*, t. CVII, p. 994).

Mais, par leur constitution complexe, bien qu'ils puissent être facilement purifiés et se présentent avec tous les dehors de combinaisons stables, les chlo-

roruthénates nitrosés pouvaient laisser quelque doute. Le bioxyde de ruthénium, indécomposable par la chaleur seule au-dessous de 1000°, réductible par l'hydrogène à très basse température et contenant plus de 75 pour 100 de métal, offre les conditions les plus favorables à une analyse précise. Cependant, lorsqu'on cherche à obtenir le bioxyde pur, une difficulté se présente. Le grillage du métal, même fort divisé, est toujours incomplet ; il faut, de toute nécessité, le préparer en décomposant par la chaleur les oxydes supérieurs, tels que ($Ru^2O^5$,Aq), ou ($Ru^4O^9$,Aq), qui dérivent par une réaction simple du peroxyde de ruthénium : tous deux, en effet, donnent du bioxyde quand on les chauffe au-dessus de 440°.

Le peroxyde de ruthénium, point de départ des réactions ultérieures, peut contenir de l'osmium dont la masse atomique ($Os = 190,2$) est presque le double de celle du ruthénium. Le moyen le plus pratique d'éliminer cet élément est de transformer le peroxyde de ruthénium brut en sesquichlorure, puis en chlorure de ruthénium nitrosé, enfin de passer de nouveau de ce composé au peroxyde. Chauffé avec de l'eau dans un appareil à reflux, le peroxyde est facilement transformé en oxyde intermédiaire ($Ru^4O^9$,Aq). Ce composé, séché à l'étuve à 110°, et décomposé par la chaleur dans un courant d'oxygène à 500°, donne du bioxyde pur.

La réduction par l'hydrogène a donné :

| | $RuO^2$. | Ru. | |
|---|---|---|---|
| | — | | pour 100. |
| I | 2,1387 | 1,6267 | 76,06 |
| II | 2,5846 | 1,9558 | 76,06 |
| III | 2,3682 | 1,8016 | 76,07 |
| IV | 2,8849 | 2,1939 | 76,06 |
| Moyenne | | | 76,06 |

On calcule de là :

Pour $H = 1$ et $O = 15,960$.......... $Ru = 101,41$

Pour $O = 16$ et $H = 1,003$.......... $Ru = 101,66$

L'analyse des composés nitrosés, dans la constitution desquels n'entrent que des *éléments volatils*, peut servir à contrôler cette détermination. Le chlorure de ruthénium nitrosé et le chlorure double de ruthénium nitrosé et d'ammonium sont dans ce cas.

*Le chlorure de ruthénium nitrosé* $Ru.AzO,Cl^3 + H^2O$, desséché à 120°, puis réduit par l'hydrogène, a laissé un poids de métal s'élevant à 39,78 — 39,66 pour 100. Moyenne : 39,720.

On calcule ainsi ($H = 1$) :

$$Ru = 101,3.$$

Le *chlorure double de ruthénium nitrosé et d'ammonium*, réduit par l'hydrogène, a donné un résidu métallique de 29,44 — 29,47 — 29,40. Moyenne : 29,437.

D'où (H = 1) :

$$Ru = 101{,}5.$$

La composition des sels potassique et sodique n'est obtenue que par une suite d'opérations qui ne peuvent être effectuées aussi simplement que les précédentes. Après réduction par l'hydrogène, il faut séparer le métal du chlorure alcalin par un lavage prolongé suivi d'une décantation; le chlorure alcalin retient souvent des traces de ruthénium, que l'on n'élimine que très difficilement. Le métal doit être réduit de nouveau, ce qui nécessite plusieurs opérations successives entraînant des pertes. Le dosage du métal sera un minimum; par contre, le poids du chlorure alcalin sera trop fort. Le sel sodique est de plus hydraté.

On calcule,

| | |
|---|---|
| D'après l'analyse du sel sodique.............. | Ru = 101,0 |
| D'après l'analyse du sel potassique............ | Ru = 100,9 |
| Du rapport de Ru à KCl ............... ...... | Ru = 100,3 |

Ces nombres doivent être rejetés.

La comparaison des teneurs en ruthénium observées et calculées en prenant soit le nombre 101,4 et les masses atomiques rapportées à H = 1 (I), soit le nombre 101,4 et les masses atomiques courantes (II), soit enfin la masse atomique 104 adoptée par Claus (III), donne les résultats suivants :

| | Trouvé. (Moyenne.) | Calculé. | | |
|---|---|---|---|---|
| | — | I | II | III |
| $Ru.AzO.Cl^3 + H^2O$ .... | 39,720 | 39,70 | 39,63 | 40,23 |
| $Ru.AzO.Cl^3,2AzH^4Cl$.... | 29,437 | 29,46 | 29,40 | 29,93 |
| $Ru.AzO.Cl^3,2NaCl$...... | 28,550 | 28,63 | 28,57 | 29,09 |
| $Ru.AzO.Cl^3,2KCl$....... | 26,146 | 26,26 | 26,20 | 26,70 |

La masse atomique **101,4**, moyenne des deux valeurs 101,3 et 101,5, permet de calculer assez exactement, non seulement la composition des chlorures nitrosés, mais encore celle de tous les composés qui ont été préparés à partir de ces composés nitrosés. C'est donc celle que nous avons adoptée dans cet ouvrage (A. Joly, *Comptes rendus Acad. des sciences*, t. CVIII, p. 946).

Dans la plupart de ses combinaisons, le ruthénium joue le rôle d'élément *tétravalent*. On ne connaît pas, il est vrai, le tétrachlorure, mais dans le chlorure nitrosé et dans le sesquichlorure il peut être considéré comme tétravalent.

$$[AzO - Ru^{IV} \equiv Cl^3] \qquad [Cl^3 \equiv Ru^{IV} - Ru^{IV} \equiv Cl^3.]$$

Les combinaisons renfermant le ruthénium divalent sont mal définies; il est probable même qu'elles n'existent pas (A. Joly).

---

# BIBLIOGRAPHIE

## DU RUTHÉNIUM


Brizard (L.). — Sur quelques sels d'argent du ruthénium nitrosé. *Bull. Soc. chim.* [3], XIII, 1092 (1895).

— Action des réducteurs sur les composés du ruthénium nitrosé. *Compt. rend. Acad. des sciences*, CXXII, 730 (1896); CXXIII, 182 (1896).

Cailletet et Colardeau. — Recherches sur la condensation des gaz de l'électrolyse par les corps poreux et en particulier par les métaux de la famille du platine. Application à la pile à gaz. Accumulateurs électriques sous pression. *Séances de la Société française de physique*, 259 (1894).

Carey Lea. — *Sill. Am. Journ.* [2], XXXVIII, 81 et 248; *Jahresbericht* (1864), 290.

Carl Ern. Claus. — Ueber das Platinrückstand. *Journ. prakt. Chem.*, XXXII, 479 (1844); XXXIV, 173 et 420 (1845). — *Pogg. Ann.*, LXIV, 192 (1845); LXV, 200 (1845).

— Découverte d'un nouveau métal. *Journ. de Pharm.*, VII, 447; VIII, 381 (1845).

— Ueber das Polin des Hernn. Prof. Osann. *Pogg. Ann.*, LXIV, 622 (1845).

— Untersuchung des Platinrückstandes nebst vorlaüfiger Ankündigung eines neuen Metalles (Ruthenium). *St-Pétersb. Acad. Sc. Bull.*, III, 311-353 (1845).

— Ueber die neuen Metalle welche von Prof. Osann in dem Platinrückstande aufgefunden worden sind. *St-Pétersb. Acad. Sc. Bull.*, 182 (1847). — *Journ. prakt. Chem.*, XXXVIII, 164 (1846).

— Ueber die chemischen Verhältnisse des Rutheniums verglichen mit denen des Iridiums. *St-Pétersb. Acad. Sc. Bull.*, V, 241 (1847). — *Journ. prakt. Chem.*, XXXIX, 88 (1846). — *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, LIX, 234 (1846). — *Journ. de Pharm.*, XI, 76 (1847).

— Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. *St-Pétersb. Acad. Sc. Bull.*, VI, 273 (1848). — *Journ. prakt. Chem.*, XLII, 348 (1847). — *Liebig's Ann.*, LXIII, 337 (1848). — *Journ. de Pharm.*, XIV, 385 (1848).

— Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. *St-Pétersb. Acad. Sc. Bull.*, I, 97 (1860); II, 158 (1860); IV, 453 (1862); VI, 145 (1863). — *Journ. prakt. Chem.*, LXXIX, 28 (1860); LXXX, 282 (1860); LXXXV, 129 (1862); XC, 65 (1863).

— Faits pour servir à l'histoire des métaux qui accompagnent le platine. *Ann. chim. et phys.* [3], LIX, 111 (1860). — *Journ. de Pharm.*, XXXVII, 391 (1860).

— On certain Properties of the Platinum metals, particularly Ruthenium. *Chem. News*, III, 194-257 (1861); VII, 115-121 (1863).

Debray (H.). — Sur quelques alliages cristallisés des métaux du platine. *Compt. rend. Acad. des sciences*, CIV, 1470 (1887).

— Note sur les produits d'altération de quelques alliages par les acides. *Compt. rend. Acad. des sciences*, CIV, 1577 (1887).

— Note sur les résidus qui résultent de l'action des acides sur les alliages cristallisés des métaux du platine. *Compt. rend. Acad. des sciences*, CIV, 1667 (1887).

Debray (H.) et Joly (A.). — Recherches sur le ruthénium : oxydation du ruthénium et dissociation de son bioxyde. *Compt. rend. Acad. des sciences*, CVI, 100 (1888).

— Recherches sur le ruthénium : acide hyperruthénique (peroxyde de ruthénium). *Compt. rend. Acad. des sciences*, CVI, 328 (1888).

— Recherches sur le ruthénium : ruthénates et heptaruthénates. *Comp. rend. Acad. des sciences*, CVI, 1494 (1888).

Dufet (H.). — Notices cristallographiques. *Bull. de la Soc. de minér.*, XI, 143-215 (1888); XII, 466 (1889); XIV, 206 (1891); XV, 206 (1892).

— Sur les ferro-, ruthéno- et osmiocyanures de potassium. *Compt. rend. Acad. des sciences*, CXX, p. 377 (1895).

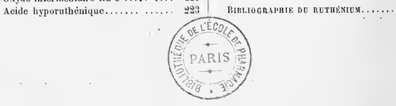
Fremy (E.). — Nouvelles recherches sur la mine de platine. *Ann. chim. et phys.* [3], XLIV, 385 (1855).

Joly (A.). — Sur les combinaisons que forme le bioxyde d'azote avec les chlororuthénites et sur le poids atomique du ruthénium. *Compt. rend. Acad. des sciences*, CVII, 994 (1888).

JOLY (A.). — Sur les combinaisons nitrosées du ruthénium. *Compt. rend. Acad. des sciences*, CVIII, 854 (1889).
— Sur le poids atomique du ruthénium. *Compt. rend. Acad. des sciences*, CVIII, 946 (1889).
— Sur les combinaisons ammoniacales du ruthénium. *Compt. rend. Acad. des sciences*, CVIII, 1300 (1889).
— Sur une nouvelle série de combinaisons ammoniacales du ruthénium dérivées du chlorure nitrosé. *Compt. rend. Acad. des sciences*, CXI, 969 (1890).
— Action de la lumière sur le peroxyde de ruthénium. *Compt. rend. Acad. des sciences*, CXIII, 693 (1891).
— Sur quelques combinaisons salines des composés oxygénés du ruthénium inférieurs aux acides ruthénique et heptaruthénique. *Compt. rend. Acad. des sciences*, CXIII, 694.
— Action du chlore sur le ruthénium : sesquichlorure, oxychlorure. *Compt. rend. Acad. des sciences*, CXIV, 291 (1892).
— Composés ammoniacaux dérivés du sesquichlorure de ruthénium. *Compt. rend. Acad. des sciences*, CXV, 1299 (1892).
— Propriétés physiques du ruthénium fondu. *Compt. rend. Acad. des sciences*, CXVI, 43 (1893).
JOLY (A.) et LEIDIÉ (E.). — Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins des métaux du groupe du platine : composés du ruthénium. *Compt. rend. Acad. des sciences*, CXVIII, 468 (1894).
JOLY (A.) et VÈZES (M.). — Sur quelques azotites doubles de ruthénium et de potassium. *Compt. rend. Acad. des sciences*, CIX, 667 (1889).
LEWIS HOWE (J.). — Ruthenium and its nitrosochlorides. *Journ. of the Amer. Chem. Soc.*, t. XVI, p. 388 (1894).
— Contribution to the Knowledge of the ruthenocyanides. *Journ. of the Amer. Chem. Soc.*, t. XVIII, p. 981 (1896).
MANGIN (L.). — Sur l'emploi du rouge de ruthénium en anatomie végétale. *Compt. rend. Acad. des sciences*, CXVI, 653 (1893).
MOISSAN (H.). — Nouvelles recherches sur le fluor. *Ann. chim. et phys.* [6], t. XXIV, p. 249 (1891).
NICOLLE et CANTACUZÈNE. — Propriétés colorantes de l'oxychlorure de ruthénium ammoniacal. *Ann. de l'Inst. Pasteur*, 331 (1893).
OSANN (G.). — Analyse des in Salpetersalzsaüre unauflöslichen Rückstands des uralschen Platins. *Pogg. Ann.*, LXIV, 197 (1845); LXIX, 453 (1846).
— Bemerkungen ueber den Aufsatz des Herrn Prof. Claus die von mir aufgefundenen neuen Metalle in dem Rückstand des Uralschen Platins betreffend, welche in diesem Journal, Band 38, mitgetheilt ist. *Journ. prakt. Chem.*, XXXIX, 111 (1846).
— Platin im oxydirten Zustande. *Pogg. Ann.*, LXVII, 374 (1846).
— *Pogg. Ann.*, XIV, 329 (1828).
RAMMELSBERG. — Handbuch der Krystallographische Physikal. Chem., I, 161 (1881).
RANVIER (L.). — De l'emploi de l'acide perruthénique dans les recherches histologiques et de l'application de ce réactif à l'étude des vacuoles des cellules caliciformes. *Compt. rend. Acad. des sciences*, CV, 145 (1887).
SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.) et DEBRAY (H.). — Du platine et des métaux qui l'accompagnent. *Ann. chim. et phys.* [3], LVI, 385 (1859). — *Ann. des Mines*, XVI (1859).
— De la métallurgie du platine et des métaux qui l'accompagnent. *Ann. chim. et phys.* [3], LXI, 5 (1861). — *Ann. des Mines*, XVIII, 71 et 325 (1860).
— Du ruthénium et de ses composés oxygénés. *Compt. rend. Acad. des sciences*, LXXX, 457 (1875).
— Sur les propriétés physiques et chimiques du ruthénium. *Compt. rend. Acad. des sciences*, LXXXIII, 926 (1876).
— Dissociation des oxydes de la famille du platine. *Compt. rend. Acad. des sciences*, LXXXVII 441 (1878).
— Sur la laurite et le platine ferrifère artificiels. *Compt. rend. Acad. des sciences*, LXXXIX, 517 (1879).
WOEHLER (F.). — Ueber ein neues Mineral von Borneo. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXIX, 116 (nouvelle série, CXIII), 1866.
— Sur un nouveau minéral de Bornéo. *Ann. chim. et phys.* [4], IX, 515 (1866).
— Vorkommen des Laurits in Platinerz von Oregon. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLI, 374 (1869).

# TABLE DES MATIÈRES

(Voir page 135, la Table des Matières de l'Osmium.)




18775. — L.-Imp. réunies, rue Saint-Benoit, 7, Paris. — MOTTEROZ, Dr.